

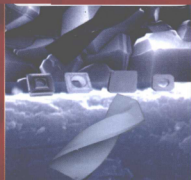


“十一五”国家重点图书出版规划项目  
21世纪先进制造技术丛书

# 金刚石涂层工具制备 及其应用

Diamond Coated Tools Fabrication and Application

· 陈 明 孙方宏 马玉平 著 ·



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

(TH-0410.0101)

# 金刚石涂层工具制备 及其应用

Diamond Coated Tools Fabrication and Application

21世纪先进制造技术丛书

- |                     |      |
|---------------------|------|
| 金刚石涂层工具制备及其应用       | 陈明等  |
| 基于多色集合理论的信息建模与优化技术  | 李宗斌等 |
| 仿人多指灵巧手及其操作控制       | 刘宏等  |
| 机构轨迹生成理论及其创新设计      | 肖人彬等 |
| 分布交互式汽车驾驶训练模拟系统     | 陈定方等 |
| 自动制造系统建模、分析与死锁控制    | 李志武等 |
| 无线传感器网络与移动机器人控制     | 李文锋  |
| 未知环境中移动机器人导航控制理论与方法 | 蔡自兴等 |
| 机械故障的全息诊断原理         | 屈梁生  |

科学出版社

联系电话: 010-64034617

E-mail: gengjianye@mail.sciencep.com

销售分类建议: 机械/材料

ISBN 978-7-03-027191-4



9 787030 271914 >

定价: 60.00 元



“十一五”国家重点图书出版规划项目  
21 世纪先进制造技术丛书  
国家科学技术学术著作出版基金资助出版

# 金刚石涂层工具制备及其应用

## Diamond Coated Tools Fabrication and Application

陈 明 孙方宏 马玉平 著

科学出版社  
北 京

## 内 容 简 介

本书共分为五章,首先对 CVD 金刚石薄膜在硬质合金刀具、拉拔模具和耐磨器件制备中的应用进行概述,然后对影响金刚石薄膜沉积质量的各因素进行系统地试验研究分析,最后分别介绍如何制备低粗糙度高性能金刚石薄膜涂层刀片、整体式硬质合金金刚石薄膜涂层刀具、纳米金刚石涂层拉拔模具和自支撑金刚石细长管。本书对以硬质合金为衬底的刀具和拉拔模具金刚石涂层及其应用的关键技术进行了系统研究,丰富了 CVD 金刚石薄膜涂层理论和应用技术。

本书可作为相关专业本科生及研究生的教学参考书,对从事金刚石薄膜材料和新型工具研制、生产和使用的专业人员也有一定的参考价值。

### 图书在版编目(CIP)数据

金刚石涂层工具制备及其应用=Diamond Coated Tools Fabrication and Application / 陈明,孙方宏,马玉平著. —北京:科学出版社,2010

(“十一五”国家重点图书出版规划项目;21 世纪先进制造技术丛书)

ISBN 978-7-03-027191-4

I. 金… II. ①陈…②孙…③马… III. ①金刚石-涂层-制备-基本知识  
IV. ①TB43

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 062706 号

责任编辑:耿建业 / 责任校对:张怡君  
责任印制:赵 博 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号  
邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 华 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2010 年 4 月 第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010 年 4 月 第一次印刷 印张: 10 3/4

印数: 1—2 000 字数: 201 000

定价: 60.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《21 世纪先进制造技术丛书》编委会

**主 编:**熊有伦(华中科技大学)

**编 委:**(按姓氏笔画排序)

丁 汉(上海交通大学/华中科技大学) 李涵雄(香港城市大学/中南大学)

王田苗(北京航空航天大学) 周仲荣(西南交通大学)

王立鼎(大连理工大学) 查建中(北京交通大学)

王国彪(国家自然科学基金委员会) 柳百成(清华大学)

王越超(中科院沈阳自动化所) 赵淳生(南京航空航天大学)

王 煜(香港中文大学) 钟志华(湖南大学)

冯 刚(香港城市大学) 徐滨士(解放军装甲兵工程学院)

冯培恩(浙江大学) 顾佩华(汕头大学)

任露泉(吉林大学) 黄 强(北京理工大学)

江平宇(西安交通大学) 黄 真(燕山大学)

刘洪海(朴次茅斯大学) 黄 田(天津大学)

孙立宁(哈尔滨工业大学) 管晓宏(西安交通大学)

宋玉泉(吉林大学) 熊蔡华(华中科技大学)

张玉茹(北京航空航天大学) 翟婉明(西南交通大学)

张宪民(华南理工大学) 谭 民(中科院自动化研究所)

李泽湘(香港科技大学) 谭建荣(浙江大学)

李涤尘(西安交通大学) 雒建斌(清华大学)

## 《21 世纪先进制造技术丛书》序

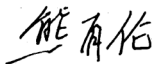
21 世纪, 先进制造技术呈现出精微化、数字化、信息化、智能化和网络化的显著特点, 同时也代表了技术科学综合交叉融合的发展趋势。高技术领域如光电子、纳电子、机器视觉、控制理论、生物医学、航空航天等学科的发展, 为先进制造技术提供了更多更好的新理论、新方法和新技术, 出现了微纳制造、生物制造和电子制造等先进制造新领域。随着制造学科与信息科学、生命科学、材料科学、管理科学、纳米科技的交叉融合, 产生了仿生机械学、纳米摩擦学、制造信息学、制造管理学等新兴交叉科学。21 世纪地球资源和环境面临空前的严峻挑战, 要求制造技术比以往任何时候都更重视环境保护、节能减排、循环制造和可持续发展, 激发了产品的安全性和绿色度、产品的可拆卸性和再利用、机电装备的再制造等基础研究的开展。

《21 世纪先进制造技术丛书》旨在展示先进制造领域的最新研究成果, 促进多学科多领域的交叉融合, 推动国际间的学术交流与合作, 提升制造学科的学术水平。我们相信, 有广大先进制造领域的专家、学者的积极参与和大力支持, 以及编委们的共同努力, 本丛书将为发展制造科学, 推广先进制造技术, 增强企业创新能力做出应有的贡献。

先进机器人和先进制造技术一样是多学科交叉融合的产物, 在制造业中的应用范围很广, 从喷漆、焊接到装配、抛光和修

理，成为重要的先进制造装备。机器人操作是将机器人本体及其作业任务整合为一体的学科，已成为智能机器人和智能制造研究的焦点之一，并在机械装配、多指抓取、协调操作和工件夹持等方面取得显著进展，因此，本系列丛书也包含先进机器人的有关著作。

最后，我们衷心地感谢所有关心本丛书并为丛书出版尽力的专家们，感谢科学出版社及有关学术机构的大力支持和资助，感谢广大读者对丛书的厚爱。



华中科技大学

2008年4月

## 前 言

CVD(化学气相沉积)金刚石薄膜因具有天然金刚石的高硬度、高热导率、低摩擦系数和低热膨胀系数等诸多优异的性能,而被誉为21世纪最具有发展前途的新型刀具涂层材料,适用于高硅铝合金、金属基复合材料、工程陶瓷、纤维增强材料等材料的切削加工。金刚石薄膜的优势在于可以在硬质合金基体上直接沉积以制造复杂形状金刚石涂层刀具。同时,金刚石薄膜作为理想的工具和耐磨涂层,还应用于内表面要求耐磨和低粗糙度的场合,如拉丝模、紧压模等。对于硬质合金金刚石涂层来说,制约其产业化的主要因素是涂层的附着强度和涂层表面光洁度难以达到要求。

国内外许多学者或公司已经在这方面做了大量的研究,取得了可喜的成绩,尤其是国外,已经在金刚石薄膜涂层刀具方面取得了较大的突破,并且正在走向市场化,而我国与工业发达国家的研发水平相比还有一定的差距。上海交通大学金刚石涂层课题组在硬质合金衬底刀具和各种拉拔模具内孔表面开展了衬底表面预处理方法的选择、沉积工艺参数的选择以及后续抛光等方面的研究,并获得了国家863计划及多项国家自然科学基金项目的资助,先后在国内外学术期刊物上发表有关金刚石薄膜方面的论文100余篇。主要成果包括:首次在硬质合金衬底表面直接生成纳米金刚石薄膜;在硬质合金刀具表面、拉拔模具内孔表面以及平面耐磨器件上进行了微米晶金刚石和纳米金刚石复合涂层的制备研究,提高了衬底与金刚石薄膜之间的附着强度,改善了涂层的表面粗糙度,针对直径小于2mm的喷嘴和拉丝模具,单纯采用热丝CVD法无法对其内表面进行金刚石涂层沉积,提出了一个细长金刚石管的制备及其黏结转移的新构想,并试制成功金刚石细长管。

本书是对上海交通大学金刚石涂层课题组承担的多项国家自然科学基金项目和国家863计划项目研究工作的总结,主要内容包括:

- (1) 金刚石薄膜在硬质合金工具制备中的应用概述。
- (2) 金刚石薄膜沉积质量的影响因素研究,包括对微米金刚石薄膜和纳米金刚石薄膜的制备及其性能表征。
- (3) 硬质合金CVD金刚石涂层刀片的制备及应用,包括热丝CVD制备低粗糙度高性能金刚石薄膜涂层刀片及其切削性能研究。

(4) 整体式硬质合金金刚石薄膜涂层刀具的制备及应用, 包括整体式硬质合金金刚石薄膜的制备及其切削性能研究, 也包括微小整体式硬质合金金刚石薄膜的制备及其切削性能研究。

(5) 拉拔模具内孔金刚石涂层的制备及应用, 包括拉拔模具内孔表面制备纳米金刚石薄膜, 同时介绍了纳米金刚石涂层拉拔模具的应用。

(6) 自支撑金刚石细长管的开发及应用, 包括圆柱形钨丝衬底上金刚石薄膜制备工艺和高质量低粗糙度金刚石管的制备研究。

在撰写中我们力图做到条理清晰, 叙述简明, 易于理解。其中, 马玉平博士参加了本书第二章及第 3.2 节的撰写。

本书可作为机械设计、制造及自动化、材料加工等相关专业本科生及研究生的教学参考书, 对于从事金刚石薄膜材料和新型刀具研制、生产和使用的专业人员也具有一定的参考价值。

由于著者水平有限, 书中不妥之处在所难免, 衷心希望得到读者的批评和指正。

著 者

2010 年 1 月

# 目 录

## 《21 世纪先进制造技术丛书》序

### 前言

第一章 绪论	1
1.1 金刚石薄膜在硬质合金工具制备中的应用	1
1.1.1 金刚石材料在刀具制备中的应用	1
1.1.2 CVD 金刚石薄膜在硬质合金刀具制备中的应用	2
1.1.3 CVD 金刚石薄膜在拉拔模具制备中的应用	5
1.1.4 CVD 金刚石薄膜在耐磨器件制备中的应用	6
1.2 本书总体思路	9
第二章 热丝 CVD 金刚石薄膜的制备原理及方法	10
2.1 金刚石薄膜制备原理	10
2.2 影响金刚石薄膜质量的各种主要因素	13
2.2.1 衬底材料	13
2.2.2 衬底预处理	14
2.2.3 衬底表面温度	15
2.2.4 碳源浓度	15
2.2.5 反应压力	16
2.3 热丝 CVD 微米金刚石薄膜制备及其性能表征	17
2.3.1 衬底预处理	17
2.3.2 碳源浓度对金刚石薄膜质量的影响	19
2.3.3 衬底表面温度对金刚石薄膜质量的影响	22
2.3.4 反应压力对金刚石薄膜质量的影响	24
2.4 热丝 CVD 纳米金刚石薄膜制备及其性能表征	26
2.4.1 制备方法	26
2.4.2 衬底预处理	27
2.4.3 Ar 浓度对纳米金刚石薄膜质量的影响	28
2.4.4 衬底表面温度对纳米金刚石薄膜质量的影响	35
2.4.5 反应压力对纳米金刚石薄膜质量的影响	37
2.4.6 优化条件下纳米金刚石薄膜表面质量	38



2.5	热丝 CVD 金刚石薄膜的性能表征 .....	41
2.5.1	薄膜附着力 .....	41
2.5.2	薄膜成分 .....	50
2.5.3	薄膜摩擦性能 .....	51
2.5.4	薄膜其他性能 .....	58
第三章	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的制备及应用 .....	59
3.1	引言 .....	59
3.2	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀片的制备及应用 .....	60
3.2.1	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀片的制备装置 .....	60
3.2.2	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀片的制备工艺及切削性能试验 .....	61
3.2.3	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀片的应用 .....	91
3.3	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸整体式硬质合金刀具 的制备及应用 .....	91
3.3.1	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸整体式硬质合金刀具的 制备装置 .....	91
3.3.2	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸整体式硬质合金刀具的 制备工艺 .....	94
3.3.3	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸整体式硬质合金刀具的 切削性能试验 .....	99
3.4	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层小尺寸整体式硬质合金刀具的 制备及应用 .....	111
3.4.1	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层小尺寸整体式硬质合金刀具的 制备 .....	111
3.4.2	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层小尺寸整体式硬质合金刀具的 应用 .....	112
第四章	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层拉拔模具的制备及应用 .....	118
4.1	引言 .....	118
4.2	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层拉拔模具的制备装置 .....	119
4.2.1	大孔径拉拔模具金刚石薄膜涂层制备装置 .....	119
4.2.2	小孔径拉拔模具金刚石薄膜涂层制备装置 .....	120
4.3	热丝 CVD 金刚石薄膜涂层拉拔模具的制备工艺 .....	121
4.3.1	衬底预处理 .....	121
4.3.2	沉积工艺 .....	121

---

4.3.3 性能表征 .....	121
4.3.4 后处理工艺 .....	128
4.4 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层拉拔模具的应用 .....	129
4.5 热丝 CVD 金刚石薄膜细长管的制备 .....	132
4.5.1 衬底的选择 .....	132
4.5.2 制备装置 .....	133
4.5.3 圆柱体表面金刚石薄膜涂层的制备工艺及性能表征 .....	134
4.5.4 衬底去除方法 .....	144
4.5.5 金刚石管质量性能表征 .....	145
4.6 热丝 CVD 金刚石薄膜细长管的应用 .....	148
<b>第五章 结论与展望</b> .....	149
5.1 结论 .....	149
5.2 展望 .....	150
<b>参考文献</b> .....	151

# 第一章 绪 论

## 1.1 金刚石薄膜在硬质合金工具制备中的应用

### 1.1.1 金刚石材料在刀具制备中的应用

随着汽车和航空航天工业对材料轻质化、高强度的要求日益提高,有色金属及合金、碳纤维增强塑料(CFRP)、玻璃纤维增强材料(GFRP)、纤维增强金属(FRM)、金属基复合材料、石墨和工程陶瓷等难加工材料的应用日益广泛。同时,随着科学技术和国民经济的不断发展,以及现代集成制造系统的问世,人们对机械加工精度和加工效率提出了越来越高的要求,朝着高精密、高速、高生产率切削的方向发展,这也就对刀具的性能提出了相当高的要求<sup>[1]</sup>。事实表明,一个落后的工具制造业不可能支持一个先进的工业体系,要实现高效合理的切削,必须要有与之相适应的刀具材料。刀具质量的优劣,将直接影响机械工业及相关行业的生存与发展。

CVD 金刚石厚膜焊接刀具是先将切割好的 CVD 金刚石厚膜(厚度大于  $300\mu\text{m}$ )一次焊接至基体(通常为 K 类硬质合金)上,形成复合片,然后将抛光过的复合片二次焊接至刀体上,再刃磨成需要的形状和刃口。由于金刚石与一般金属及其合金间的可焊性极差,当前金刚石厚膜的焊接均采用钎焊技术,即采用银铜合金(Ag-Cu-Ti)作为焊料,使金刚石膜表面金属化,从而提高焊接强度。CVD 金刚石厚膜为多晶膜,晶粒较大,表面凸凹不平,一般不能直接使用,因此对金刚石厚膜的研磨抛光是必不可少的重要工艺步骤。由于金刚石膜硬度高、韧性差,研磨抛光效率低,极易破裂和损伤,目前国内外研究开发了许多种金刚石膜抛光方法,如机械抛光、热化学抛光、化学辅助机械抛光、离子束抛光、激光抛光等。但在实际应用中仍主要采用机械抛光法,这不仅使得金刚石厚膜的抛光费时费力,而且抛光后的刀片表面质量仍较差。

通过近十几年的应用研究开发,目前 CVD 金刚石厚膜焊接刀具已进入实用阶段。美国、日本和瑞典等均有金刚石厚膜刀具产品在市场上出售。据报道,英国 Debeers 公司已成功推出了  $\phi 250\text{mm}$  的 CVD 金刚石厚膜。我国北京天地东方金刚石技术有限公司在金刚石膜的制备和应用研究方面已达到实

用化水平,已研制出多种 CVD 金刚石厚膜焊接刀具,如各种机加工刀具、木工刀具、砂轮修正器及拉丝模具等。由于金刚石厚膜焊接工具的制备工艺复杂,抛光刃磨难度大,当前 CVD 金刚石厚膜刀具的制造成本仍然很高,这些是限制金刚石厚膜刀具大批量商品化生产的主要问题。

刀具涂层技术的突破是“刀具领域的一次革命”,是刀具发展史上的一个重要里程碑。涂层刀具是利用 CVD 法在刀具基体上涂敷一层耐磨涂层,涂层作为化学屏障和热屏障,能够减少刀具与工件材料元素的相互扩散和化学反应,同时降低二者间的摩擦系数,从而提高刀具的使用寿命。

CVD 金刚石薄膜涂层刀具的问世,是近年来刀具涂层技术发展的一个重要成就,表 1-1 所示为 CVD 金刚石与其他材料的性能对比。CVD 金刚石具有单晶金刚石和聚晶金刚石(PCD)的优点。首先,CVD 金刚石不含金属黏结剂,杂质含量低,故其硬度和热导率比 PCD 更高,摩擦系数小,化学和热稳定性更好。其次,CVD 金刚石是多晶材料,克服了单晶金刚石固有的各向异性、易解理的缺点。另外,由于金刚石可沉积在任意形状的基体上,因此可以制造出各种复杂形面的金刚石刀具,如钻头、立铣刀、带断屑槽的刀片等。

表 1-1 CVD 金刚石与其他材料性能对比

	单晶 金刚石	聚晶 金刚石	聚晶立方 氮化硼	CVD 金刚石	硬质 合金	TiC	TiN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	3.52	4.1	3.85	3.51	14.7	4.92	5.43	3.98
硬度/GPa	50~100	50~75	27.5~40.5	85~100	13~17	28	21	21
弹性模量/GPa	1050	800	587~680	1180	593	470	590	400
抗拉强度/GPa	9.0	7.4	2.73~3.55	16.0	4.44	—	—	—
断裂韧性 /(MPa·m <sup>0.5</sup> )	3.4	6.9	3.7~6.4	5.5	10~15	—	—	—
热导率/ (W/(m·K))	1000~ 2000	500	44~100	750~1500	100	—	—	—
线膨胀系数 /(10 <sup>-6</sup> /K)	2.5~5.0	4.0	4.7~4.9	3.7	4.5~5.5	8.0	9.4	7.1

### 1.1.2 CVD 金刚石薄膜在硬质合金刀具制备中的应用

CVD 金刚石膜是一种超硬的多功能材料,具有高硬度、高热导率、低摩擦系数、低热膨胀系数和高化学稳定性等优点,是作为刀具耐磨涂层的理想材

料。CVD 金刚石膜用作刀具涂层被认为是能最早实现其工业化应用的领域之一。

CVD 金刚石薄膜涂层刀具是利用 CVD 技术直接在刀具基体表面沉积一层金刚石薄膜,其薄膜厚度一般为  $10\sim 30\mu\text{m}$ 。与金刚石厚膜焊接刀具及 PCD 刀具相比,CVD 金刚石薄膜涂层刀具的制备工艺简单、成本低,尤其是金刚石薄膜涂层刀具和硬质合金刀具相比,具有寿命长、加工质量好、可干式切削从而减少环境污染等优点。金刚石薄膜涂层刀具可广泛用于加工有色金属、非金属、塑料、复合材料、木材、石墨等,因此在切削加工领域具有广阔的应用前景。其研究和开发引起了国内外学者的高度重视,成为研究热点<sup>[2~6]</sup>。国外有很多公司推出自己的金刚石涂层产品,已有一些产品进入了商品化阶段,如美国的 Norton 公司、SP3 公司,欧洲的 Balzers 公司、CemeCon 公司、Sandvik 公司,日本不二越公司、NACHI-Fujikashi 公司等,目前国内还没有推出自己的金刚石薄膜涂层刀具产品。

在金刚石刀具中,只有 CVD 金刚石薄膜刀具是在刀具基体上直接沉积金刚石薄膜而成,因而可以制造复杂形状的刀具。复杂形状金刚石薄膜刀具的开发应用是 CVD 金刚石涂层技术真正优势所在。然而,复杂形状金刚石薄膜刀具实现产业化难度很大。文献检索表明,关于金刚石薄膜刀具的各种研究方法基本上都是针对简单平面型金刚石薄膜刀片而言,而对于复杂形状金刚石薄膜刀具的研究,国外目前采用的是制备简单形状刀片的 CVD 工艺及装置,有关涂层效果的评价是通过切削实验。尽管如此,初步的研究结果已表明,复杂形状金刚石薄膜刀具在难加工材料高速切削加工方面已显示出极具潜力的应用前景。由于复杂形状刀具的结构特点和使用性能的要求,客观看来,对刀具基体表面预处理工艺、沉积装置和沉积工艺、金刚石薄膜与刀具衬底的附着力检测评价等都具有特殊性,目前国内外关于复杂形状金刚石薄膜刀具研究尚处于起步阶段,针对复杂形状金刚石薄膜刀具的结构特点和使用要求而特制的专用沉积装置和沉积工艺的研究尚为空白,而进一步对于复杂形状刀具上沉积金刚石薄膜的附着力、均匀性、内应力及表面粗糙度的研究则更为缺乏。目前国外虽然有少量关于金刚石薄膜刀具试制成功并初步应用的报道,但与现实产业化和商品化的要求相距甚远。

CVD 微米金刚石薄膜晶粒度较大,呈柱状生长,表面较粗糙,同时高硬度表面也给后续抛光处理带来很大困难,极大地限制了金刚石薄膜的推广应用的产业化进程。随着 CVD 金刚石薄膜沉积技术的发展,纳米金刚石薄膜沉积技术应运而生。纳米金刚石薄膜已成为近十年来在 CVD 金刚石薄膜研究

领域的一个新热点。与微米金刚石膜相比,纳米金刚石薄膜的晶粒度一般在100nm以下,不仅表面平整光滑,摩擦系数显著降低,而且具有更加优异的电学、光学、场发射以及电化学性能,因此,在工具耐磨涂层、光学涂层、电化学电极、冷阴极发射、微机电系统和声表面波器件等方面的许多领域比常规金刚石薄膜具有更好的应用前景<sup>[7]</sup>。目前国内外许多相关研究机构已经投入到纳米金刚石薄膜的研究工作,并取得了可喜的进展。

然而,从发展水平看,国内外的研究集中在以硅、碳化硅、石英等为衬底的纳米金刚石薄膜制备技术,其应用领域主要是光学和微电子领域。对于在工模具领域应用极其广泛硬质合金(WC-Co)衬底材料,如各种切削刀具、拉拔模具、滑动轴承以及各类耐磨器件,目前还无法在其表面沉积非常光滑的高性能纳米金刚石薄膜,特别是针对复杂形状 WC-Co 衬底制备纳米金刚石薄膜难度更大。在硬质合金衬底上沉积纳米金刚石薄膜的研究和报道还很少,尤其是有关膜基附着强度的测试报道更少。如果能在硬质合金衬底上直接沉积得到超光滑的纳米金刚石薄膜,其应用前景将非常广阔。纳米金刚石薄膜的应用方兴未艾,尚未形成成熟产品,距产业化还有很大距离。

目前对金刚石厚膜刀具采用的各种抛光工艺,如机械研磨、激光、离子束以及热化学作用等方法,适用范围有限,抛光效果较差而且所需设备复杂,价格昂贵,而且对于麻花钻、丝锥及带断屑槽刀片等复杂形状金刚石薄膜涂层刀具而言,几乎不可能进行抛光。由此可见,对于一定厚度的金刚石薄膜,如何有效减小薄膜表面粗糙度,使之无须进行表面抛光,即可适合进行一般的粗加工和半精加工的需要,是CVD金刚石薄膜刀具推广应用、实现产业化需解决的一个重要问题。为了提高被加工表面的光洁度,许多国内外学者和知名公司在降低刀具涂层表面粗糙度方面做了许多的工作。

村上良彦等<sup>[8]</sup>分别采用普通金刚石涂层铣刀和超微细结晶金刚石薄膜涂层铣刀对铝合金进行湿式切削试验,发现超微细结晶金刚石薄膜涂层铣刀在铣削铝合金时具有优良的抗黏着性和较高的加工精度。由于弥补了普通金刚石薄膜涂层的缺陷,超微细结晶金刚石涂层技术已经大量应用于OSG公司开发的金刚石涂层切削工具。CemeCon公司已经在简单形状硬质合金工具上沉积出了微米-纳米金刚石复合涂层,在复杂形状工具上沉积出微晶金刚石涂层。

尽管国外制备的金刚石薄膜刀片已有在生产上试用成功的报道,并已实现了一定的产业化规模,光明的应用前景已经出现,但金刚石薄膜涂层刀具仍未真正实现大规模化生产。国内也开展了一系列产业化应用研究,但要实现金刚石涂层硬质合金刀具的广泛应用还有许多问题亟待解决。例如,金刚石薄膜附着力差的问题没有得到完全解决;如何在形状复杂的基体上沉积高质量金刚石膜也是值得深入研究的课题。对于复杂形状的刀具如钻头、铣刀、丝锥、铰刀和带断屑槽的各种可转位刀片等,如何获得高附着强度、低粗糙度的金刚石薄膜是一个难点。

### 1.1.3 CVD 金刚石薄膜在拉拔模具制备中的应用<sup>[9~35]</sup>

#### 1.1.3.1 CVD 金刚石涂层硬质合金拉拔模具

聚晶金刚石和厚膜金刚石已用于孔径小于 3mm 的拉丝模和喷嘴等机械器件,聚晶金刚石细长管也有商品问世,磨损的问题得到解决,但产品的制造成本及价格比较昂贵。对于孔径大于 3mm 以上的拉丝模和喷嘴的制备则很少使用聚晶金刚石和厚膜金刚石材料。而日益成熟的热丝化学气相沉积技术(Hot filament chemical vapor deposition, HFCVD)为在大孔径和小孔径场合的应用提供了条件。随着 CVD 金刚石薄膜沉积技术的日趋成熟,综合考虑模具成本和使用效果,比较合理的做法是在硬质合金拉丝模内孔表面涂覆一层均匀的、附着力能满足使用要求的金刚石薄膜。金刚石涂层拉拔模具的开发与应用不仅能大幅度提高模具的使用寿命,提高劳动生产率,获得巨大的经济效益,而且对有关电缆和金属制品的质量提高和升级换代,尤其对于有效节约原材料和钨资源,都具有重大意义。尽管有些学者对金刚石内孔涂层做了一定的工作,但还不能真正应用到实际中去。

早在 1993 年,日本工业大学的村川教授(Murakawa)等采用螺旋形热丝,以乙醇和氢气为原料在  $\phi 4.8\text{mm}$  孔径的硬质合金拉丝模具内孔表面沉积金刚石,并进行了拉丝试验。由于放置在孔轴心位置的螺旋形热丝在 CVD 沉积过程中处于  $2000^{\circ}\text{C}$  以上的高温,极容易发生热变形,从而导致涂层的不均匀性甚至沉积失败<sup>[9~10]</sup>。自此,有关金刚石涂层拉丝模的制备与研究就一直很少有报道。近年来,上海交通大学以市售的 YG6 硬质合金拉丝模为衬底,经过适当的表面预处理,采用穿孔直拉热丝 CVD 法,在拉丝模模孔表面成功获得均匀的金金刚石涂层。试验发现<sup>[27~30]</sup>:当拉丝模孔径  $\geq 3\text{mm}$  时,通过优化沉积工艺,可得到质量优良、金刚石成分占绝对优势的涂层;涂层的厚度分布

与反应气体压力有很大关系,通过调节反应气体压力,可得到厚度分布合理、均匀的金金刚石涂层。实际应用表明,使用金刚石涂层的拉丝模寿命提高了3~5倍。但是要获得高质量的具有较高表面光洁度的各种异形截面金属线材还有一定的差距,主要障碍是拉丝模孔的金金刚石涂层表面粗糙度不符合要求。所以在保证金金刚石涂层与衬底之间附着强度的同时,如何降低拉拔模具内表面金金刚石涂层的表面粗糙度具有非常重要的意义,也是当前急需解决的关键问题。

#### 1.1.3.2 CVD 金刚石细长管

高压、超高压磨料水射流是20世纪80年代出现的新加工技术,使用磨料水射流可以加工金属材料、非金属材料及各种复合材料。然而由于在其工作介质中加入了高硬度的磨料,造成了喷嘴严重磨损。喷嘴在切割过程中使用寿命和耐磨性都直接关系到加工质量和加工成本。而磨料中硬颗粒的硬度几乎和硬质合金、陶瓷基体喷嘴的硬度接近甚至相当,所以磨损特别严重。在食品、药物或化妆品成分细化的制粉装置中,细长形喷管由氧化铝陶瓷制成,均会因磨损严重而使生产效率和质量受到影响。

金刚石管完全能够满足高硬度、高耐磨性的要求,非常适合喷嘴内表面的应用。如果采用金刚石材料作为喷嘴的内表面,其硬度和耐磨性比硬质合金和陶瓷材料的硬度高,在相同的喷射条件下,将大大提高喷嘴的使用寿命,具有广阔的应用前景。金刚石管所需要的几何尺寸可以通过CVD利用圆柱形钨丝衬底获得,然后通过合适的腐蚀溶液将钨丝衬底去除。

目前有关金刚石管的制备研究方面的报道还很少。通过文献检索发现,只有巴西的Vitor Baranauskas等<sup>[11~14]</sup>利用热丝CVD沉积系统采用乙醇和氢气为碳源,制备出了自支撑的金刚石管和类金刚石管,并对金刚石管和类金刚石管的质量和成分进行了简单的检测。但其金刚石管的内孔直径仅仅局限于 $\phi 0.6\text{mm}$ 以下,采用的是单排热丝布置方法,并且其金刚石管的厚度明显不均匀,靠近热丝的一面厚度比背向热丝一面的厚度厚。所以,如何提高金刚石管的厚度均匀性也是一个值得注意的关键技术。细长金刚石管可以通过特制的黏结剂将其转移到其他应用场合。

#### 1.1.4 CVD 金刚石薄膜在耐磨器件制备中的应用

在平面耐磨器件上,耐磨材料的选择非常关键。硬度较高的材料其耐磨性能一般较好,但是其可加工性能较差,成本较高。CVD纳米金刚石薄膜的



出现有望解决这一矛盾。CVD 纳米金刚石薄膜具有接近天然金刚石的硬度、低的摩擦系数、表面光滑,而且可进行大面积和复杂形状表面的涂覆等优异性能。而在光滑衬底上直接沉积纳米金刚石薄膜可以满足高精度平面耐磨器件对耐磨性和高精度的要求<sup>[36]</sup>。

#### 1.1.4.1 光滑衬底纳米金刚石薄膜在同轴度测量仪 V 形支承块上应用

在光纤通信中,光纤活动连接器是光纤传输中不可缺少的无源器件。它能实现设备与设备、设备与仪表、光器件与光纤间以及光纤与光纤间的活动连接,并对接头具有保护作用,给连接和维护带来方便,是光器件中用量最大的无源器件。随着光纤接入网的发展,光缆密度和光纤配线架上连接器密度不断增加,目前使用的连接器已显示出体积过大、价格昂贵的缺点,因此小型化是光纤连接器的发展方向。小型化之一是缩小单芯光纤连接器尺寸,开发小型化连接器,新型陶瓷插针直径只有 1.25mm,组装密度比现有连接器要提高一倍多。连接器小型化对陶瓷插针的加工、检测提出了更高的要求。陶瓷插针的内外圆柱面同轴度需用专门的同轴度测量仪进行检测。由于陶瓷插针的硬度较高,这要求测量仪器的直接接触部件具有很高的耐磨性。普通硬质合金材料部件,由于使用寿命短,不能满足其使用要求,若采用人造聚晶金刚石(PCD)来制造,其价格昂贵,而且加工制造困难,因此,迫切需要一种价格低廉、性能可靠的替代品。CVD 纳米金刚石薄膜具有十分接近天然金刚石的硬度、低的摩擦系数等优点而成为该耐磨器件的最佳替代材料。

该同轴度测量仪结构如图 1-1 所示。其基本工作原理是,检测时机械爪将被测陶瓷插针放置于两 V 形面间,外圆柱面上下缘各与一橡胶摩擦轮接触并由之带动在 V 形面上旋转。上部摩擦轮轴线与陶瓷管轴线成一定夹角,使陶瓷插针旋转时靠近挡板一端紧紧顶在透光孔上。从陶瓷插针另一端入射一束激光穿过陶瓷插针内孔和挡板上小孔产生衍射花纹,对衍射花纹进行检测从而判断陶瓷插针内外圆柱面的同轴度误差。工作时,陶瓷插针与 V 形面反复摩擦,因此 V 形面的耐磨性要求较高。V 形块材料为 YG6 硬质合金,采用热丝 CVD 法在该表面涂覆一层纳米金刚石薄膜可以大大提高其耐磨性。装配后的测量仪如图 1-2 所示,使用效果良好。

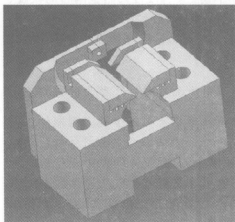


图 1-1 同轴度测量仪设计图

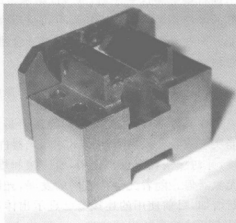


图 1-2 同轴度测量仪实物图

#### 1.1.4.2 光滑衬底纳米金刚石薄膜在轴承支撑器上的应用

随着中国经济和机械工业的发展,市场对轴承的精度和加工效率要求越来越高,为此,不断提高轴承的精密加工精度和效率已成为十分迫切需要解决的问题。无锡某磨床生产单位生产的轴承磨床,其无心支撑的支撑点材料一般采用钢或直接采用硬质合金作为原材料,但是,由于这两种材料本身不耐磨,且易在轴承圈上划伤,直接影响轴承的加工精度和成本,因此改善和选用支撑点的材料和加工工艺显得尤为重要,这对于提高我国轴承行业整体水平具有重要意义。CVD 纳米金刚石薄膜的优良性能成为该耐磨器件的替代材料。轴承支撑器工作原理如图 1-3 所示。

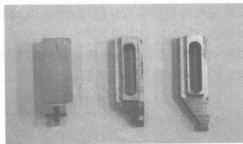
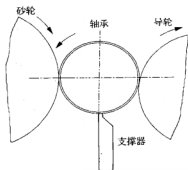


图 1-3 轴承支撑器工作原理图及实物照片

实际使用发现,该纳米金刚石薄膜具有比聚晶金刚石更高的耐磨性,涂覆该材料轴承支撑器寿命有显著提高,在轴承表面未留下任何划伤。

## 1.2 本书总体思路

本书采用热丝 CVD 技术,针对当前金刚石涂层工具不能产业化存在的障碍,尤其是涂层刀具的附着强度及表面粗糙度等问题进行了深入的研究<sup>[27~126]</sup>。本书内容安排如下:第一章,对金刚石薄膜在硬质合金工具制备中的应用进行概述;第二章,对金刚石薄膜的制备原理及方法进行分析,针对硬质合金工具衬底,在衬底表面预处理、沉积设备、涂层表面质量以及后处理等方面进行阐述,同时研究了微米金刚石薄膜与纳米金刚石薄膜制备的沉积工艺,得出了优化的沉积工艺参数;第三章,针对各种刀具如平面刀片、整体式回转刀具如钻头和铣刀等,研究相应的预处理技术和沉积工艺,制备高质量的金刚石薄膜涂层刀具,并通过切削加工试验验证其加工性能;第四章,针对不同孔径内表面金刚石涂层的应用场合,从大孔径的拉拔模具及微小内孔金刚石涂层的制备工艺出发,研究出不同的制备方法,确保内孔金刚石涂层的均匀性;第五章,给出本书的总结,并对以后工作进行展望。

## 第二章 热丝 CVD 金刚石薄膜的制备原理及方法

### 2.1 金刚石薄膜制备原理

气相沉积技术是一种新颖的材料合成与加工的重要方法。利用这一技术,使得低温、低压下合成金刚石成为可能<sup>[15~19]</sup>。金刚石是石墨的同素异性体,但其结构和性能与石墨截然不同。金刚石是  $sp^3$  杂化轨道链接而成的四面体巨型分子结构,C—C 原子共价键间夹角  $109^\circ28'$ ,间距  $0.154450\text{nm}$ ;而石墨是层状结构,层面上是六角相连,层间距离大。从图 2-1 C—H—O 三相图看,常温常压下碳呈石墨相,而只有在高温高压下( $T > 1500^\circ\text{C}$ ,  $P > 60000\text{atm}^*$ )金刚石才是热学稳定相,在低压和  $500\sim 1000^\circ\text{C}$  范围内有一金刚石亚稳定区,这就提供了合成金刚石的可能性。所有的低压气相沉积金刚石方法都是在石墨稳定区进行的,金刚石是亚稳定的,在这个区域既可沉积出金刚石也可沉积出石墨。

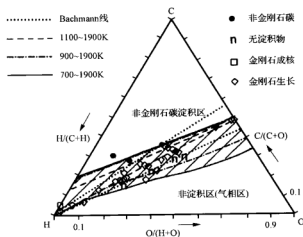


图 2-1 低压金刚石生长 C—H—O 三元相图<sup>[20]</sup>

\*  $1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

目前普遍的理论是 1990 年王季陶<sup>[21]</sup>和 Jan-otto Carlsson 合作提出的化学泵模型。该模型认为在稳态的石墨和亚稳态的金刚石之间存在着一个“化学泵”，把“超平衡的氢原子”视为作为一种外界的能量。碳原子通过“化学泵”把它从能量低的稳态石墨相输送到能量较高的亚稳态金刚石相，同时外界的能量也加入到这一反应中。“外界能量的加入，一是通过超平衡氢原子的存在来体现；二是超平衡氢原子又起到携带外界能量给体系的作用”，王季陶认为：“这个特殊的化学泵是由超平衡的氢原子及石墨、金刚石两个特殊的表面结构所组成的”。在热丝或等离子体激活氢分子产生超平衡氢原子和其他自由基时，石墨和金刚石两相稳定性的变化正是来源于平衡氢原子或其他自由基等激活的高能粒子作用于石墨与金刚石的表面结构，使得它们的热力学稳定性发生极大的变化。

研究发现<sup>[13-21]</sup>，具有金刚石结构的甲基( $-\text{CH}_3$ )和大量的氢原子对形成金刚石薄膜具有非常重要的作用。选择具有金刚石结构的分子(如甲烷、丙酮等)为碳源气体，更有利于生成甲基。大量的甲基与衬底表面作用以及它们之间的相互作用，形成碳碳连接的共价键，进而在衬底表面上形成金刚石晶核。在\*\*高能粒子的持续作用下，用活性的甲基逐步取代晶核中的氢，不断循环下去就能形成金刚石薄膜，其反应机理如图 2-2 所示。

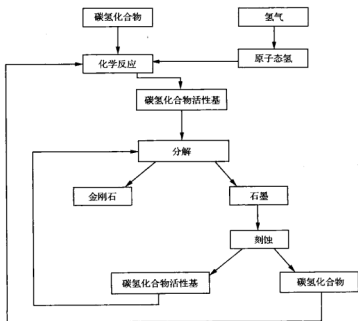


图 2-2 金刚石薄膜反应机理

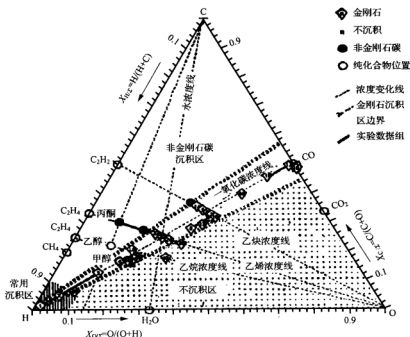
CVD 法生长金刚石薄膜中最常用的反应气体是氢气和甲烷(乙醇或丙酮等含碳有机物),其中氢气是大量的,而作为碳源的甲烷等气体仅占(0.5~10) vol%<sup>\*</sup>。大量氢气有三方面作用:一是分解出的原子氢有助于产生活性甲基;二是超平衡原子氢的存在有利于金刚石的  $sp^3$  键的稳定,不利于生成石墨的  $sp^2$  键;三是原子态的氢对生成的石墨可起到选择性刻蚀作用,去掉生成的石墨,保留金刚石。该沉积过程中同时进行两个反应:一是分解反应,即正常的热解 C—H 化合物反应;另一个是氢原子的刻蚀反应,该反应防止形成除金刚石以外的所有固态碳。

为了提高薄膜质量,增加生长速率或降低沉积时的衬底温度,反应气体中常常添加含氧原子的气体,如  $O_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$  等,或者碳源采用含氧原子的有机低分子材料,如  $CH_3OH$ 、 $CH_3OHCH_3$  和  $C_2H_5OH$ 。反应气体在热灯丝或者等离子体的激活下,产生过饱和的原子氢、少量的原子氧或羟基,以及含碳基团  $CH_3$ 、 $C_2H_2$  等<sup>[19]</sup>。当衬底温度在 700~1000℃ 范围内时,在原子氢、原子氧或羟基的作用下,含碳基团不断的流向衬底,并以  $sp^3$  进行脱氢和键合成金刚石结构,成为稳定的晶核。晶核的生长分为两个过程,首先晶核生长成为孤立的晶体,然后再生长连接成较大的岛,最终形成连续膜覆盖衬底的表面。而生成的双键石墨结构则被腐蚀或溶解,由于原子氢对石墨的腐蚀速率比对金刚石腐蚀速率高两个数量级,因此在合适的工艺条件下沉积产物可以全部成为金刚石。

用非平衡热力学计算<sup>[20]</sup>的 C—H—O 三元体系的非平衡定态相图(见图 2-3),具有两个明显的特点:第一,温度、压强范围宽,涵盖了低压化学气相沉积生长金刚石薄膜所使用的温度和压力;第二,与大量的低压气相沉积生长金刚石薄膜的工艺实验数据相吻合。与 Bachmann 总结的 C—H—O 三元相图相比,从涵盖面数据吻合上和学术指导意义上,非平衡定态相图比较完善、科学,对工艺的指导意义更具有说服力。

---

\* vol% 体积分数。

图 2-3 C—H—O 低压沉积金刚石膜相图<sup>[20]</sup>

## 2.2 影响金刚石薄膜质量的各种主要因素

### 2.2.1 衬底材料

衬底材料是影响金刚石薄膜成核生长的关键因素之一。大量实验证实<sup>[22]</sup>：基底材料对金刚石薄膜的成核、生长过程、形貌乃至结构都有重要的影响。可按以下原则选择衬底材料：

(1) 衬底材料应该是容易在该衬底材料表面生成该种基材碳化物的材料，如：Ti、Zr、Mo、W、Si 等，这些材料在其表面容易形成 TiC、ZrC、MoC、WC、SiC 等基材碳化物<sup>[126]</sup>。

(2) 衬底材料的膨胀系数或晶格结构与金刚石接近或差别不大。因为如果差别太大，沉积生长的膜层就会因受热膨胀过大、过小造成膜层剥离和龟裂。

(3) 衬底材料可被腐蚀去除,以利于制备出纯金刚石薄膜。

由于成膜过程中,首先在衬底材料上形成一层碳化物,这些碳化物的形成主要取决于碳在基底中的扩散系数、溶解度和形成能;然后再生长成金刚石,因而,衬底碳化物的线膨胀系数也将直接影响到膜/基的结合强度。

由于在机械加工领域,所用的工模具大部分是硬质合金材料制成,因此在硬质合金衬底表面进行高质量的金金刚石薄膜沉积具有非常重要的意义。本书中金金刚石涂层衬底主要为硬质合金。

### 2.2.2 衬底预处理

由于在衬底材料表面生成金刚石薄膜是属于异相成核,固体表面的存在可以大大降低成核的自由能,强化成核作用,因而未经预处理的衬底往往只能得到金刚石颗粒,而经过预处理的衬底则可以形成金刚石薄膜。

对衬底进行预处理,是为了增加成核密度,以使衬底产生许多利于金刚石生长的缺陷——成核中心。衬底的预处理是直接影响金刚石“形核密度”的重要手段,晶体缺陷是成核的活性中心。对基底进行预处理,造成的缺陷和损伤就可以大大提高成核的速度。表面缺陷密度越大,金刚石成核密度就越高。缺陷密度小于  $1\mu\text{m}$  时,成核密度不再增高。但金刚石的成核也受热介温度、衬底温度等影响。实验证明,成核密度一般在  $1\times 10^8$  个/ $\text{cm}^2$  的量级,就能沉积出连续多晶的金刚石薄膜。

硬质合金工具衬底金刚石薄膜涂层最大的技术难题主要是金刚石薄膜/硬质合金基体结合力差<sup>[2~5]</sup>。直接因素有以下三个:①在涂层与基体界面上有孔隙形成;②在涂层与基体界面上存在非金刚石物质;③较高的残余应力。导致附着力差的原因主要有两点:①Co的催石墨化作用;②硬质合金和金刚石薄膜热膨胀系数差异。

因此,硬质合金基体如果不采取表面预处理,是难以进行金刚石沉积的。硬质合金表面预处理的作用包括:抑制钴对金刚石薄膜形核及生长的不利影响;减少石墨或非晶碳的生成;增大基体与反应气源间的接触面积;提高硬质合金的表面活性;减少薄膜与基体间的晶格失配度和热膨胀系数的差异;促进金刚石的成核与生长;提高金刚石薄膜与硬质合金刀片的结合强度;改善金刚石薄膜的质量。典型的硬质合金表面预处理方法主要有:研磨预处理、衬底掺杂渗硼预处理、等离子刻蚀预处理、酸蚀脱钴预处理、中间过渡层和钴中间化合物的预处理。从产业化大规模生产的角度来看,酸蚀脱钴预处理去钴由于操作简单,可进行批量处理,而且成本低,对于简单形状工具来说有实用价值;



等离子刻蚀预处理法操作复杂,成本高;形成中间过渡层法有利于阻止钴的迁移,并减小应力,但中间过渡层的设计需慎重考虑;而形成表面钴中间化合物层法可以增强了过渡层与衬底之间界面结合强度,并可阻止钴的扩散,是一种值得进一步探究的方法。在实际应用中,为了更好地提高金刚石薄膜与硬质合金基体的结合强度,往往同时综合采用多种表面预处理方法。

### 2.2.3 衬底表面温度

一般来说,随着气相沉积温度的升高,沉积生长的速率也就升高。Bachmann 认为<sup>[18]</sup>,各种气相沉积方法生长金刚石薄膜速度的差异是由 C—H 或 C—H—O 等离子体的温度决定。在大于 500℃ 的生长温度下,均可制备出质量较好的金刚石。当温度小于 500℃ 时,金刚石沿〈100〉方向的生长速度大于沿〈111〉方向的生长速度。

在热丝 CVD 中,热丝温度和衬底温度对成膜质量同样有很大影响<sup>[9,123,125]</sup>。根据不同钨丝温度对金刚石薄膜形貌的影响研究可知<sup>[9]</sup>,当钨丝温度过低(约 1600℃),不仅沉积速率低,而且金刚石的成分大幅度降低;只有在适中的较高温度下(约 2200℃)才能获得较为理想的金刚石薄膜。这是因为,在这较高的适中温度条件下,产生过饱和 H、CH<sub>3</sub>—、OH—等活性自由基,这就有了生长金刚石的必要条件。当钨丝温度太高时,过热的钨丝表面一方面形成的碳化钨会产生挥发,污染衬底上沉积的金刚石薄膜;另一方面,还将使金刚石部分气化。热丝的温度可以实时通过改变热丝功率进行调整。功率高,热丝温度就会上升;功率低,热丝温度就会下降。

衬底温度对成膜质量同样也有很大影响。温度过高或过低都会引起非晶碳和石墨相的形成。当衬底温度过低时(小于 500℃),造成 H 原子对石墨相的刻蚀作用不足,容易形成非晶碳和石墨相,因而其沉积的膜层内含有较高的类金刚石结构。当衬底温度过高时,部分的金刚石被气化,而不能连成膜。实际上,衬底的温度影响着衬底表面的微观过程,即引起原子迁移,原子凝结系数、成核的临界尺寸、H 原子与 CH 自由基的置换速率等参数的变化。

### 2.2.4 碳源浓度

为了说明气源和氢在沉积金刚石薄膜中的作用,可以参照如图 2-2 所示的金刚石薄膜反应机理进行分析。

反应气源可从多种碳氢化合物中进行选择。在沉积过程中,必须使气体激活。等离子体化,使反应气体离解、电离、活化、复合,从而产生激发原子、分

子、自由基、正负离子等多种活性物质。特别是  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$  等活性物质,这些活性物质到达基体表面,发生表面反应,通过成膜和生长形成金刚石薄膜<sup>[22,23]</sup>。

用各种低压气相方法沉积碳膜时,都会产生高的激活状态,得到较高浓度的气体基团(如超平衡的氢原子,甲基原子团  $\text{CH}_3$ )。可在很宽的工艺范围内以碳氢化合物的气体作气源,在衬底表面生长出含有金刚石、石墨和其他非金刚石碳的薄膜。从碳的相图可知,在低压气相条件下,金刚石是亚稳相,石墨是稳定相,因而金刚石在生长过程中的成核密度与成核率相对石墨(或非金刚石碳)要低。若在沉积生长中,不引入强的对石墨(或非金刚石)有优先刻蚀的气体,来阻止石墨(或非金刚石)的形成、长大,从而促进金刚石核的择优形成与生长,薄膜中总会含有较多的石墨相(或非金刚石相)。

为了制备出纯度较高的金刚石薄膜,选用有氧碳化物气体作碳源的同时,必须在反应气体中加入氢<sup>[2]</sup>。当有机碳化物气体分压一定时,这种对石墨生长(或非金刚石碳)起抑制刻蚀作用的氢气浓度,会有一个临界值,也就是说,当对石墨起刻蚀作用的氢气浓度为临界值时,就完全可以在沉积过程中,不断地消除石墨(或非金刚石碳);当氢气浓度低于临界值时,薄膜中就会含有石墨相(或非金刚石膜相);当氢气浓度高于临界值时,反过来又会使金刚石薄膜生长速率降低,超过临界值太高,同样也会使金刚石相气蚀掉。不难看出,为加快沉积金刚石薄膜的沉积速率,氢实质上在沉积金刚石薄膜的过程中,是起到了不可或缺的作用;即对衬底表面生成的石墨相(非金刚石碳相)起抑制、刻蚀的作用,而对金刚石相,在低压气相条件下,却促使它由亚稳相向稳相转化,也就是有利于稳定金刚石的  $\text{sp}^3$  键,这一点已经被大量的实验结果所证实<sup>[22,23]</sup>。

### 2.2.5 反应压力

工作气压主要靠通入气体的总流量与真空沉积室被真空系统抽走的气体流量来控制。它是一个通入反应的碳氢-氢气源的总流量减去被真空泵抽走的气体的一个动态平衡过程。一般认为,工作气压升高,分子平均自由程减少,原子间的碰撞自由程减少,就使得等离子体中的电子温度降低。因而气源分子被电子离解的作用就减少,降低了电离率。与此同时,工作气压升高,真空沉积室内反应气体的分子数增多,也增加了电子碰撞各种气体基团的机会,使碰撞复合的几率增大。因而,选择工作气压应综合考虑这些共同作用的因素。反应压力可以通过改变热丝的功率进行调整。

实验结果表明<sup>[22,23]</sup>,随着工作气压在一定范围内的升高,金刚石生长的成核密度下降。金刚石薄膜的生长速率也减少,但质量却有提高。大量实验结果说明,工作气压对低压气相沉积金刚石薄膜的成核密度、生长速率有明显影响,对成核质量也有影响,因而在选择合理气源的配比下,选择合适的工作气压,是有可能在低压气相沉积过程中使金刚石所需要的各种原子基团和离子的浓度达到最大,从而沉积出质量较好、生长速率较快的金刚石薄膜。

## 2.3 热丝 CVD 微米金刚石薄膜制备及其性能表征<sup>[120]</sup>

在硬质合金衬底工具上沉积出高质量、附着强度好的金刚石涂层,涉及热丝功率、衬底预处理、碳源的浓度、衬底温度、反应压力、偏流、沉积时间等诸多沉积工艺等因素。下面重点讨论碳源的浓度、衬底温度和反应压力对硬质合金衬底金刚石涂层沉积的影响,并对其沉积工艺进行优化。

### 2.3.1 衬底预处理

采用 YG6 光滑表面硬质合金刀片作为衬底材料,衬底材料表面经过抛光处理,表面粗糙度  $R_a = 0.08 \sim 0.11 \mu\text{m}$ 。

采用的预处理方法有以下几种:

稀盐酸洗(盐酸:水=1:3(体积比))10min+以甘油为溶剂的金刚石粉溶液进行研磨( $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$  和  $10\mu\text{m}$  的金刚石粉质量比 1:1:1)5min+丙酮超声清洗 5min。

两步法之一:①铁氰化钾超声清洗 20min( $\text{KOH} + \text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6) + \text{H}_2\text{O}$ , 其配比为  $\text{KOH} : \text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ (质量比));②甲醇溶液超声振动 20min( $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$  和  $10\mu\text{m}$  的金刚石粉质量比 1:1:1)+丙酮超声清洗 5min。

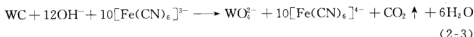
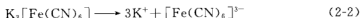
两步法之二:①铁氰化钾超声清洗 20min( $\text{KOH} + \text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6) + \text{H}_2\text{O}$ , 其配比为  $\text{KOH} : \text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ (质量比));② $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , 其配比为  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 10$ (体积比)10s+丙酮超声清洗 5min。

盐酸与硝酸溶液超声清洗(体积比为  $\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 1 : 1$ )5min+以甘油为溶剂的金刚石粉溶液进行研磨( $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$  和  $10\mu\text{m}$  的金刚石粉质量比 1:1:1)5min+丙酮超声清洗 5min。

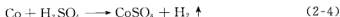
在两步预处理方法中,首先利用铁氰化钾超声清洗 20min( $\text{KOH} +$

$K_3[Fe(CN)_6] + H_2O$ , 其配比为  $KOH : K_3[Fe(CN)_6] : H_2O = 1 : 1 : 10$  (质量比)) 以去除硬质合金表层的 WC 颗粒, 利用  $H_2SO_4 : H_2O_2 = 1 : 10$  的混合酸清洗 5min 去除衬底表层的 Co。其具体反应原理:

在碱溶液 ( $KOH : K_3[Fe(CN)_6] : H_2O = 1 : 1 : 10$ ) 中, Co 是稳定的, 而 WC 会发生如下反应:



当将衬底放入酸溶液中会发生如下反应:



在第一步碱预处理试验过程中, 观察到硬质合金刀片与碱溶液发生反应并释放出大量的微小气泡, 其成分为  $CO_2$ 。过程比较平缓, 利用超声振动可加快其反应过程。

处理后与未处理衬底的表面形貌如图 2-4 所示。从图中可以看出, 未处理的试样表面非常光滑, 没有凹坑或凸峰, 而经过两步处理后的试样表面非常粗糙、高低不平, 出现了很多凹坑。这使得金刚石非常容易在这些低能部位形核, 增强了金刚石薄膜与衬底之间的铆合力, 进而提高了附着强度。该方法非常适合于复杂形状的硬质合金衬底的预处理, 可以省去常规的手工研磨等过程, 能够大大提高衬底预处理的效率。但在两步预处理方法中, 第一种两步预处理后的表面粗糙度要比第二种大, 表面有很多尖锐的凸起。为了便于观察其表面粗糙度对金刚石薄膜生长的影响, 对形核密度的数量进行了对比。

从图 2-5 中可以看出, 不同预处理方式下的形核密度具有很大的差异。2# 试样的形核密度最高, 达到了  $109cm^{-2}$ , 基本连成膜, 只能看到衬底的很小的面积。其次是 3# 试样, 其形核密度大约为  $108cm^{-2}$ , 4# 试样的形核密度为  $107cm^{-2}$ , 而 1# 试样的形核密度最低, 大约只有  $105 \sim 106cm^{-2}$ , 大片的衬底都能看得见。所以本书中的预处理方法在无特殊说明的情况下均采用第二种的预处理方法。该方法非常适合于复杂形状的硬质合金衬底的预处理, 能够大大提高衬底预处理的效率, 这在后面的回转体刀具和内孔拉拔模具的预处理中能够体现出来。同时该方法避免了传统两步法中强酸腐蚀去钴带来的危险以及腐蚀时间不易控制等问题, 所以具有较好的应用前景。

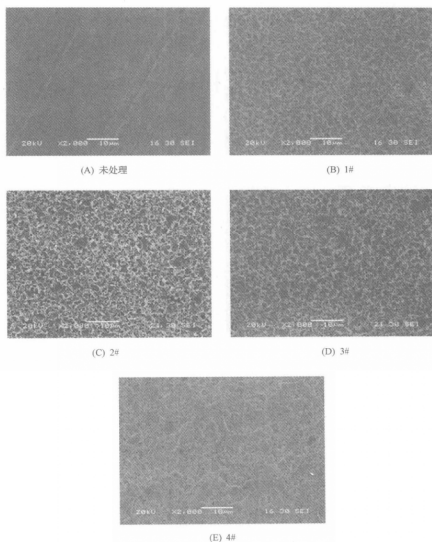


图 2-4 衬底预处理后的表面形貌

### 2.3.2 碳源浓度对金刚石薄膜质量的影响

本研究中的碳源采用丙酮,其浓度对金刚石薄膜的形成具有重要的影响。为研究丙酮浓度对金刚石薄膜质量的影响,寻找出合适的碳源浓度,选取四个

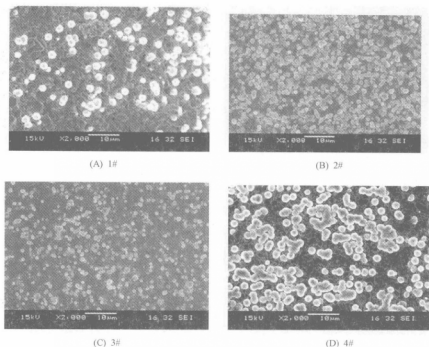


图 2-5 衬底不同处理条件下的形核密度

丙酮浓度值 1%、2%、3%、4% 进行沉积试验,其他沉积参数为:衬底温度 850℃,反应压力 4.655kPa,沉积时间 3h,偏流恒定在 3A。

图 2-6 为在碳源浓度分别为 1%、2%、3%、4% 时沉积的金刚石涂层的组织形貌 SEM 图。从图中可以看出,当碳源浓度为 1% 时,晶粒主要呈〈111〉取向,少量呈〈220〉平面取向。当碳源浓度为 2% 时,其晶粒形貌最好,在〈111〉面,晶粒取向非常明显。随着丙酮浓度的增加,其晶粒的形状发生了变化,逐渐变为粗糙的球状晶体;尤其是当丙酮浓度达到 4% 时,金刚石薄膜中出现了明显的晶团,而每个晶团上包含若干个小金刚石球状颗粒,已经达到了纳米尺度。这主要是由于当碳源浓度较低时,沉积气体中活性氢原子浓度比较高,活性氢原子使  $\text{CH}_3$  等含碳基团脱氢并以  $\text{sp}^3$  键结合成金刚石,同时刻蚀石墨,使石墨气化,因而金刚石质量高,成分纯正。随着碳源浓度的进一步增加,等离子体中含碳活性基团的浓度也随之增加,等离子体中的原子氢浓度不足以完全刻蚀生长表面产生的非金刚石碳,导致沉积薄膜中的结构缺陷和杂质成

分的增加,从而使金刚石薄膜的质量下降,所以当碳源浓度为 2% 时,金刚石薄膜质量最好,成分最为纯正。

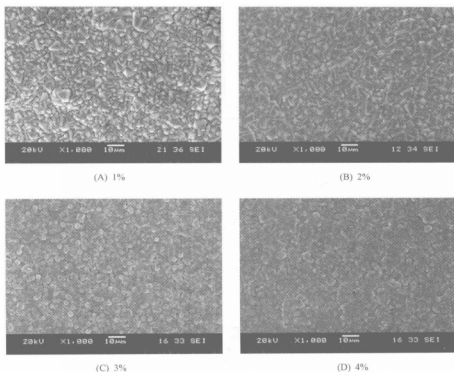


图 2-6 不同丙酮浓度下沉积金刚石薄膜的 SEM 图

从图 2-7 中可以看出,当碳源浓度为 2% 时,金刚石薄膜拉曼光谱图中金刚石特征峰非常尖锐,没有其他非晶碳峰,光谱曲线非常平滑,说明金刚石质量很好,成分非常纯正。而当碳源浓度为 4% 时金刚石薄膜拉曼光谱在  $1350\text{cm}^{-1}$  处有一明显的展宽峰,一般认为这是金刚石的特征峰,即所谓的 D 峰;在  $1580\text{cm}^{-1}$  处有一宽带峰,在  $1332\text{cm}^{-1}$  处金刚石峰很宽,并与 D 峰发生部分交叠;此外,在  $1140\text{cm}^{-1}$  附近还出现了微弱的峰值,一般认为这与纳米金刚石结构或无序的  $\text{sp}^3$  结构的碳有关。

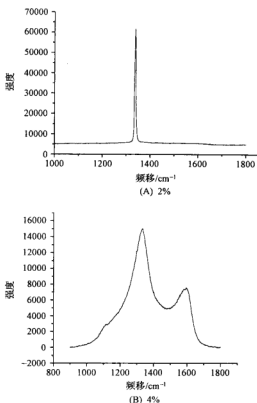


图 2-7 不同丙酮浓度下沉积金刚石薄膜的拉曼光谱图

### 2.3.3 衬底表面温度对金刚石薄膜质量的影响

衬底表面温度是影响金刚石薄膜质量的另一个重要因素,温度过高,沉积过程中石墨生长速率就大幅增大;温度过低,又沉积不出金刚石。金刚石沉积的衬底表面温度范围一般在  $750\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ,在这样的温度条件下,沉积气源就会在衬底表面发生化学反应,衬底温度的变化,将会直接影响到衬底表面的微观反应过程,即原子迁移、原子凝聚系数、成核的临界尺寸、H 原子与自由基  $\text{CH}_3$  等的转换速率的变化,进而影响到金刚石薄膜的质量和成分。为了考察温度对金刚石薄膜的影响,选择  $750^{\circ}\text{C}$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ 、 $850^{\circ}\text{C}$ 、 $900^{\circ}\text{C}$  进行研究。其他沉积参数为:丙酮 2%,反应压力  $4.655\text{kPa}$ 。图 2-8 为上述沉积条件下的金刚



石薄膜电镜形貌。

从图 2-8 中可以看出,当衬底表面温度在  $750^{\circ}\text{C}$  和  $850^{\circ}\text{C}$  时,金刚石薄膜的结晶性不好,金刚石颗粒细小,但呈团簇,即所谓的菜花状形貌。而在  $800^{\circ}\text{C}$  时,金刚石薄膜中的颗粒非常粗壮,结晶性好,能够明显地看出  $\langle 111 \rangle$  和  $\langle 220 \rangle$  面的取向,质量高,当衬底表面温度达到  $900^{\circ}\text{C}$  时,金刚石薄膜的晶形又不好,呈现圆球状,许多颗粒又堆积成团。从拉曼光谱图 2-9 中也可以看出,当衬底表面温度为  $750^{\circ}\text{C}$  时,拉曼光谱中除了在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有一尖锐峰外,还有许多非晶碳峰,说明质量不纯正,而在  $800^{\circ}\text{C}$  沉积的金刚石拉曼谱中在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有一非常尖锐的金刚石峰外,其他地方较平滑,没有非晶碳峰,说明金刚石薄膜质量高。

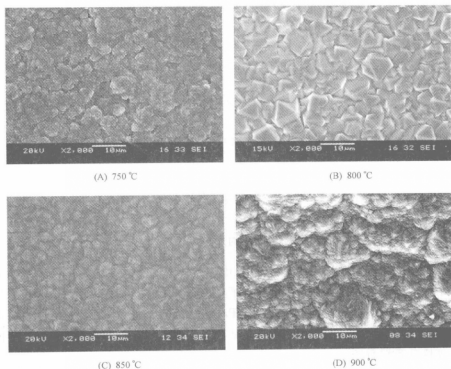


图 2-8 不同衬底温度下沉积金刚石薄膜的 SEM 图

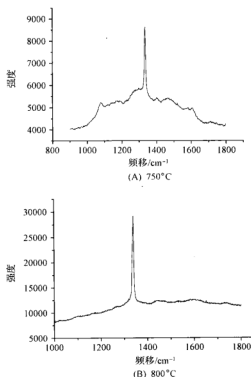


图 2-9 不同衬底温度下沉积金刚石薄膜的拉曼光谱图

### 2.3.4 反应压力对金刚石薄膜质量的影响

反应压力在金刚石薄膜沉积过程中也起着非常重要的作用,直接影响到金刚石薄膜的表面形貌和结构。为了得到最为理想的反应压力,分别采用 1.95kPa、3.333kPa、4.655kPa、5.32kPa 进行沉积试验。其他参数为:丙酮浓度 2%,沉积温度 850℃,生长时间 3h。图 2-10 为上述条件下沉积得到的金刚石薄膜电镜形貌图。

从图 2-10 中可以看出,当反应压力为 1.95kPa 和 3.333kPa 时,金刚石薄膜中颗粒的结晶性最好,取向也非常明显。随着反应压力的增加,金刚石颗粒的结晶性差,看不出晶界,但颗粒比较细小,表面比较平坦,金刚石颗粒也容易成团。这是因为当反应压力较低时,活性基团浓度比较低,活性基团在扩散到衬底表面的过程中,相互碰撞而复合的几率较小,活性氢原子和含碳基团的自

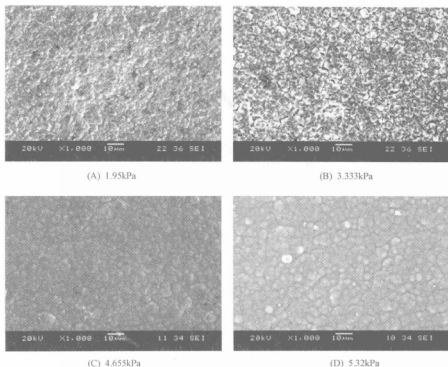


图 2-10 不同反应压力下沉积金刚石薄膜的 SEM 图

由行程较长,能量较高,容易形核并生长,所以沉积的薄膜质量就会较好。而当反应压力较高时,活性基团浓度比较高,在向衬底表面扩散的过程中,由于相互碰撞而复合的几率增大,活性氢原子和含碳基团的自由行程较短、能量较低,不容易形核并生长,所以沉积的薄膜质量就会较差。

从图 2-11 中可以看出,当反应压力为 3.33kPa 时,沉积得到的金刚石拉曼光谱中,除了在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有一尖锐峰外,其他地方没有非晶碳峰,说明金刚石薄膜质量比较高。而当反应压力增加到 5.32kPa 时,其金刚石拉曼谱中显示出了三个谱峰, $1350\text{cm}^{-1}$  和  $1580\text{cm}^{-1}$  峰较明显,而  $1140\text{cm}^{-1}$  峰较弱,随着反应室气体压力的增加, $1350\text{cm}^{-1}$  和  $1580\text{cm}^{-1}$  附近的 D 峰和 G 峰的散射强度逐渐增强, $1140\text{cm}^{-1}$  位置的纳米金刚石特征峰强度也略有增强。另外,整个背景散射峰也明显增强。这说明,随着反应室气体压力的增加,金刚石晶粒变小,晶界明显增多,而  $1140\text{cm}^{-1}$  位置的纳米金刚石特征峰强度的增强说

明了薄膜的纳米特征更加明显。

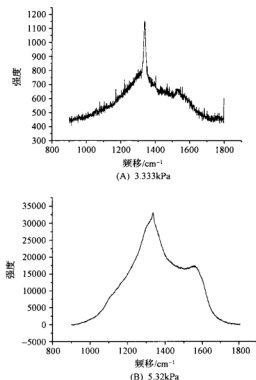


图 2-11 不同反应压力下沉积金刚石薄膜的拉曼光谱图

基于以上分析,可以得出微米金刚石薄膜的优化沉积工艺为:丙酮浓度 2%,衬底温度 800℃,反应压力 3.333kPa。

## 2.4 热丝 CVD 纳米金刚石薄膜制备 及其性能表征<sup>[34,37~50,117~120]</sup>

### 2.4.1 制备方法

热丝和衬底间的距离为 4~8mm。反应物质为丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )、氩气(Ar)和氢气( $\text{H}_2$ ),丙酮由氢气带出。在沉积过程中通过添加 Ar 和调整工艺参数,在富 Ar 的环境下,得到颗粒细小的纳米金刚石薄膜。具体试验参数见

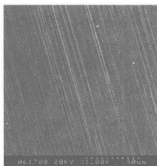
表 2-1。

表 2-1 不同 Ar 浓度下的试验参数

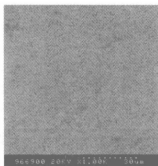
试样序号	1	2	3
沉积时间/h	3	3	3
体积比(丙酮/氢气/氩气)/%	1/59/40	1/33/66	1/9/90
气压/kPa	3.333	3.333	3.333
衬底温度/℃	850~950	850~950	850~950
热丝温度/℃	2100	2100	2100
偏流/mA	100	100	100

## 2.4.2 衬底预处理

衬底采用硬质合金 YG6(WC-Co6%)平面铣刀片。为了使沉积得到的金刚石表面光滑,衬底的预处理是一个关键问题。衬底表面的形貌能够在沉积的金刚石薄膜表面反映出来,即衬底表面的粗糙度能够复印到金刚石薄膜表面。本书采用一种全新的衬底预处理方法,即采用甲醇溶液超声清洗衬底 20min。处理后的衬底与未处理的衬底表面形貌 SEM 照片如图 2-12 所示。



(A) 未处理



(B) 甲醇处理

图 2-12 预处理后衬底表面形貌 SEM 图

可以看出,未处理的衬底表面具有明显的加工纹路,而经过甲醇处理过的衬底表面没有明显的纹路,只是在衬底表面出现了许多很微小的凹坑和划痕,这对于提高金刚石的形核密度和金刚石的生长具有重要的作用。

对甲醇处理后的衬底做能谱仪(EDX)成分分析。如图 2-13 所示,可以看

出甲醇预处理可以有效地降低表层 Co 的含量,从 6% 减少到 0.83%。由于钴元素具有催化石墨化作用,其含量的降低能促进金刚石薄膜的成核和生长,并提高薄膜与衬底间附着力。

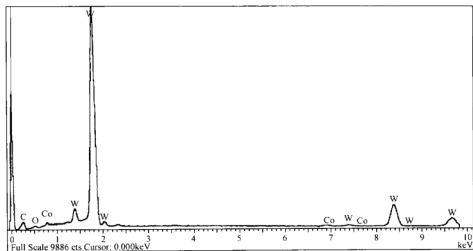


图 2-13 甲醇预处理后衬底表面 EDX 图

虽然采用甲醇预处理方式能有效去除 WC-Co 硬质合金衬底表面的 Co,但在 CVD 沉积过程中,由于衬底温度较高(800℃),黏结相 Co 可以从衬底内部向表面及涂层中热扩散,从而降低了涂层的质量和附着强度。因此,沉积前衬底表面涂覆黏结促进剂非常重要,它能在高温下与钴先行反应生成稳定、致密的化合物,既阻止了在高温下衬底内部的钴向表面扩散,又抑制了钴的催化石墨化作用,从而有效地提高了涂层的附着强度。

### 2.4.3 Ar 浓度对纳米金刚石薄膜质量的影响

#### 2.4.3.1 Ar 浓度对金刚石薄膜表面形貌的影响

图 2-14 所示为不同 Ar 浓度下得到的纳米金刚石薄膜的表面形貌。图 2-14(A)~(C)分别是 Ar 浓度在 40%、66% 和 90% 工艺参数沉积得到的金刚石薄膜的 SEM 图。从图中可以看出,Ar 的浓度越大对于金刚石颗粒细化的作用越明显,图 2-14(C)的金刚石颗粒非常细小,在 4000 倍下仍然不能够清楚地看到明显的颗粒。三张图片中的金刚石颗粒均以球形颗粒为主,每个大的球形颗粒上还有小的颗粒,说明在沉积过程中的二次形核很多,这有利

于纳米金刚石的生长。主要原因是因为氢气的添加有利于增加 CH 基团的能量,加速了基团对新生长金刚石颗粒的轰击速率和频率,因而导致二次形核率的提高。

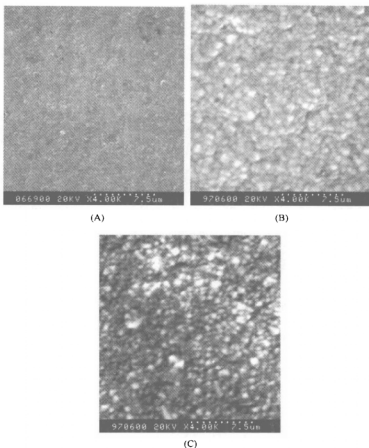
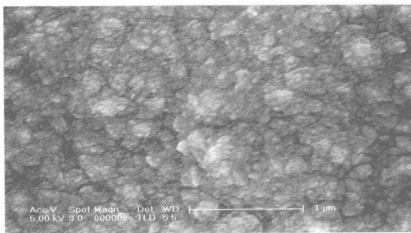


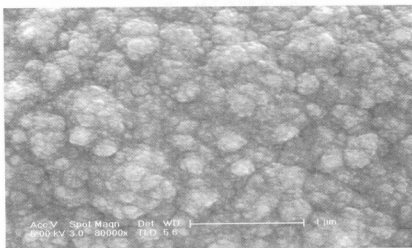
图 2-14 不同 Ar 浓度金刚石薄膜表面形貌

为了更加清楚地了解纳米金刚石薄膜的表面形貌,采用场发射扫描电镜来观察金刚石形貌。扫描照片见图 2-15。图 2-15(A)是 Ar 浓度为 40% 时得到的纳米金刚石薄膜,从图中可以很清晰地看到金刚石颗粒,比较大; (B)、(C)图分别是 Ar 浓度为 66% 和 90% 时得到的纳米金刚石薄膜,可以看到随着 Ar 浓度的提高,颗粒的大小在发生变化,发现随着 Ar 浓度的提高,金刚石颗粒的二次形核率有了显著的提高,金刚石颗粒呈簇状,在每个大的金刚石颗粒上存在许多小的金刚石颗粒。通过添加 Ar 可以增强  $C_2$ 、 $CH_3$ 、CH 等粒子

的活动能量,使反应室中各种粒子的自由程增加,使到达衬底的粒子速度增加、能量增大、对衬底的撞击作用增强,从而使金刚石晶粒难以长大,且二次形核速率大大增加。当金刚石颗粒刚刚形成时,就会被粒子冲击破碎,形成细小的金刚石颗粒,增大了二次形核速率,而且 Ar 浓度越高,各种粒子所获得的自由程能量就越高,这样可以更加有效增加粒子对金刚石颗粒的轰击,形成细小的颗粒,有利于纳米金刚石薄膜的生长。图 2-15(C)为 90%Ar 时制备得到的纳米金刚石薄膜,从图中可以清晰地看到每个颗粒的大小约为 50~200nm 之间,最小的可以达到 10nm。



(A)



(B)



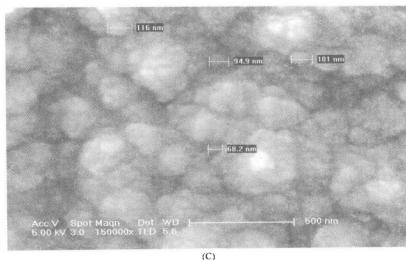


图 2-15 不同 Ar 浓度金刚石薄膜表面场发射电镜照片

#### 2.4.3.2 纳米金刚石薄膜的 XRD 分析

图 2-16 所示为纳米金刚石薄膜的 XRD 图谱分析。从 XRD 图看到纳米金刚石薄膜同样具有良好的晶形, 分别有 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 220 \rangle$ 、 $\langle 311 \rangle$ 晶形存在。通过强度对比, 可以发现随着 Ar 浓度的升高, 各种金刚石晶形的强度有所降低。图中另外几个非常明显的 WC 峰是硬质合金衬底的特征峰, 这主要是由于金刚石薄膜较薄, 因而易被 X 射线穿透。从 XRD 谱图分析可以看出金刚石颗粒虽然细小, 但仍然具有相应的晶形, 其 $\langle 111 \rangle$ 面和 $\langle 220 \rangle$ 面的晶形比较明显, 而 $\langle 311 \rangle$ 面的晶形相对较弱。

#### 2.4.3.3 纳米金刚石薄膜的 AFM 分析

图 2-17 所示为三种不同 Ar 浓度下制备纳米金刚石薄膜表面的原子力显微照片 (AFM)。从 AFM 照片更加清晰地看到随着 Ar 浓度的提高金刚石颗粒在不断减小, 而且通过粗糙度检测, 纳米金刚石薄膜的表面粗糙度  $R_a < 50\text{nm}$ 。可以发现随着 Ar 浓度的提高, 纳米金刚石薄膜的表面粗糙度越来越低。主要原因有两点: 一是因为光滑无损伤预处理方法的应用, 使得衬底表面的粗糙度降低, 这对于颗粒的细化有一定的作用; 二是因为 Ar 的添加增大了金刚石颗粒的二次形核率, 使得金刚石颗粒变细, 粗糙度降低。

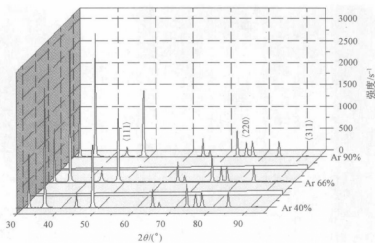


图 2-16 不同 Ar 浓度超光滑纳米金刚石薄膜 XRD 图

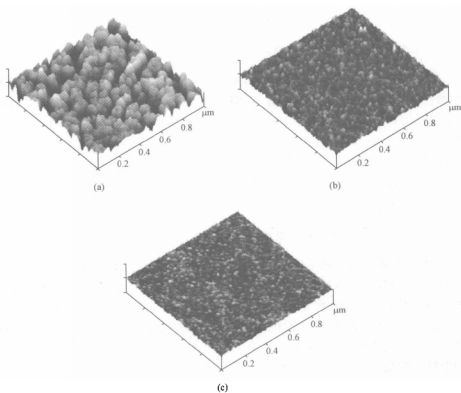


图 2-17 不同 Ar 浓度纳米金刚石薄膜原子力显微照片

## 2.4.3.4 纳米金刚石薄膜的拉曼光谱分析

图 2-18 所示为不同 Ar 浓度下制备纳米金刚石薄膜的拉曼光谱。从图中可以看出在 Ar 为 40% 时, C 峰比较尖锐, 半高宽很窄, 而且波峰在  $1340\text{cm}^{-1}$ , 相对于  $1328\text{cm}^{-1}$  有偏移, 说明有压应力存在。随着 Ar 浓度的增加, 在  $1325\text{cm}^{-1}$  处, 波峰变得圆滑, 而且在  $1140\text{cm}^{-1}$  左右有小强度的波峰出现, 这两个峰被认为是纳米金刚石的特征峰。在  $1470\sim 1620\text{cm}^{-1}$  有一弱强度的宽峰, 一般认为它是由类金刚石和类石墨相的非晶碳成分的散射所导致。但由于拉曼散射峰的强度跟散射截面及吸收系数等因素有关联, 非晶碳的散射截面及吸收系数要比金刚石的大, 加上这一宽峰的相对强度比金刚石峰弱, 因而这些非晶碳在薄膜中的含量几乎可以忽略不计。这也正是 XRD 未检测到非金刚石相成分的衍射峰的原因。

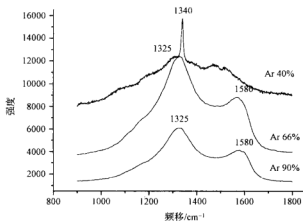


图 2-18 不同 Ar 浓度超光滑纳米金刚石薄膜拉曼光谱图

利用 AFM 测得的表面粗糙度只反映面积为  $1 \times 1\mu\text{m}^2$  内的表面粗糙度情况, 不能真实反映整个金刚石薄膜表面的粗糙度。为此, 这里采用了表面粗糙度仪进行测量, 其测量长度为 4mm。图 2-19 为不同 Ar 浓度条件下金刚石薄膜的表面粗糙度轮廓曲线。可以看出, 当 Ar 的浓度达到 90%, 其表面粗糙度值 ( $0.22\mu\text{m}$ ) 远远低于当 Ar 浓度为 44% 和 60% 条件下金刚石薄膜的表面粗糙度值 ( $0.55\mu\text{m}$  和  $0.31\mu\text{m}$ )。

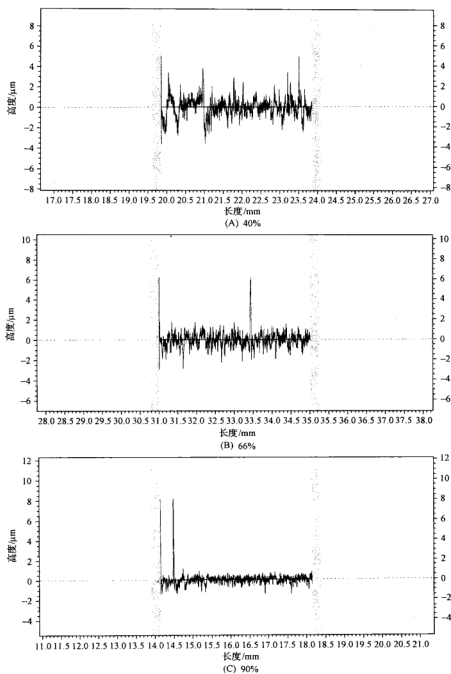


图 2-19 不同 Ar 浓度条件下金刚石薄膜的表面轮廓曲线

#### 2.4.3.5 附着强度

金刚石涂层与衬底之间的附着强度是衡量金刚石涂层质量的一个重要指标。为了评价纳米金刚石薄膜与硬质合金衬底之间的附着强度,我们采用 Rockwell C 压痕试验。图 2-20 为不同 Ar 浓度条件下沉积得到的金刚石薄膜与衬底之间的附着强度压痕形貌图,加载为 1500N。可以看出,三种情况下的压痕都呈现圆形,周围没有裂纹和涂层剥落,但图(A)中压痕半径最大,而图(B)中压痕半径次之,图(C)中压痕半径最小。总体来说,三种沉积条件下的涂层均具有很好的附着强度,而且从图可以判断出随着 Ar 浓度的增加,涂层与衬底之间的附着强度也逐渐增加。

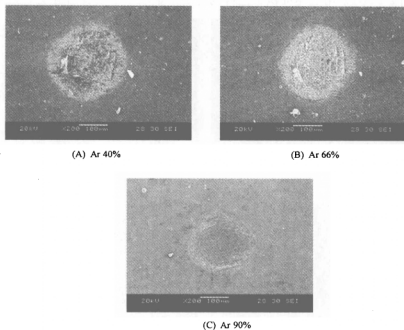


图 2-20 压痕形貌图

#### 2.4.4 衬底表面温度对纳米金刚石薄膜质量的影响

衬底表面温度对纳米金刚石薄膜的质量具有重要的影响。为了研究这种影响,固定其他相关的沉积参数,温度选择 750℃、800℃、850℃、900℃。具体

沉积参数如表 2-2 所示。

表 2-2 不同沉积温度试验参数

试样序号	1	2	3	4
沉积时间/h	3	3	3	3
体积比(丙酮/氢气/氩气)/%	1/9/90	1/9/90	1/9/90	1/9/90
气压/kPa	3.333	3.333	3.333	3.333
衬底温度/℃	750	800	850	900
热丝温度/℃	2100	2100	2100	2100
偏流/mA	100	100	100	100

图 2-21 为采用上述沉积工艺得到的纳米金刚石薄膜表面电镜形貌照片。

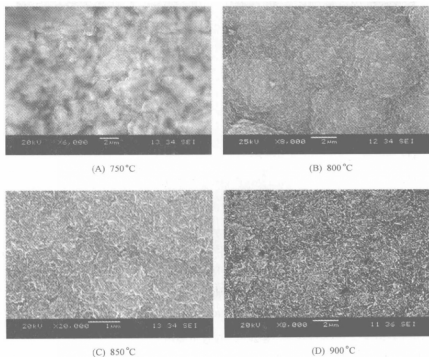


图 2-21 不同沉积温度下纳米金刚石薄膜表面形貌

从图 2-21 中可以看出,当衬底表面温度为 750℃时,金刚石薄膜表面质量非常差,颗粒模糊不清、大小不等。当衬底表面温度为 800℃时,沉积得到的

金刚石薄膜由大量的金刚石团或簇组成,比较粗壮,组成晶团的金刚石颗粒平均尺寸约为 200nm,涂层致密性差,表面非常粗糙。当衬底表面温度为 850℃ 时,沉积得到的金刚石薄膜中,金刚石颗粒呈长条状,有很多细小的金刚石颗粒组成,比 800℃ 沉积得到的金刚石薄膜相对致密,表面也比较光滑,金刚石颗粒平均尺寸在 300nm 左右。当衬底表面温度为 900℃ 时沉积得到的金刚石薄膜中金刚石颗粒平均尺寸为 250nm 左右,颗粒细长,但表面质量比较差,而且有很大的间隙与裂缝出现,这与衬底表面温度过高有关。从图可以看出,在 850℃ 时沉积得到的金刚石薄膜表面相对较为理想。所以,在上述的研究沉积条件下,最合适的衬底表面温度应该为 850℃。

#### 2.4.5 反应压力对纳米金刚石薄膜质量的影响

为了研究反应压力对金刚石薄膜沉积的影响,本试验中选择 1.995kPa、3.333kPa、4.655kPa、5.32kPa 进行沉积研究。其他的沉积参数如表 2-3 所示。

表 2-3 不同反应压力试验参数

试样序号	1	2	3	4
沉积时间/h	3	3	3	3
体积比(丙酮/氢气/氩气)/%	1/9/90	1/9/90	1/9/90	1/9/90
气压/kPa	1.995	3.333	4.655	5.32
衬底温度/℃	850	850	850	850
热丝温度/℃	2100	2100	2100	2100
偏流/mA	100	100	100	100

图 2-22 为采用上述沉积工艺条件下得到的纳米金刚石薄膜的电镜形貌照片。从图中可以看出,当反应压力为 1.995kPa 时,表面较为粗糙,晶团尺寸差别较大。主要原因是 CH 等活性基团的浓度低、行程长,不能够使得衬底表面具有高的形核密度。当反应压力为 3.333kPa 时,纳米金刚石颗粒非常细小,晶团大小相当,涂层表面平整,质量高,纳米金刚石的颗粒约为 60nm 左右。这主要是由两个方面的原因造成的:一是在这种反应压力条件下,衬底的温度会有所上升,  $H_2$  和 Ar 的离解率增大;另一个方面是反应腔中的各种粒子的自由行程增大。这两个方面的综合影响使得到达微米膜的粒子速度增加,能量增大,当其与微米膜表面碰撞时,把能量传递到表面,因此吸附粒子的活性大大增强,使得碳簇在微米膜上快速形成,提高了二次形核速率。同时,

由于粒子对微米膜的撞击作用增强,使金刚石晶粒难以长大,也是二次形核率增加的一个原因。而当反应压力再提高时,沉积的纳米金刚石薄膜表面粗糙度变差,表面由许多微小金刚石颗粒组成的团或簇形成,尺寸比较大,起伏不平。当压力达到 5.32kPa 时,基团大小相差更为明显,而且有间隙产生。原因是当压力较高时,尽管活性基团浓度较高,但活性基团在扩散到衬底表面的过程中,相互碰撞而重新复合的几率增大,活性 H 或 Ar 原子以及含碳基团的自由行程较短,能量较低,与微米膜碰撞不容易产生二次形核,纳米薄膜表面的晶团尺寸变大,粗糙度提高。所以为了得到比较光滑的纳米金刚石薄膜,最优压力为 3.333kPa。

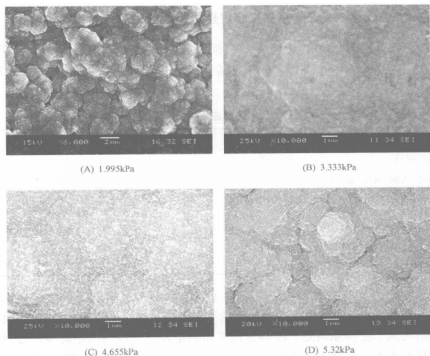


图 2-22 不同反应压力条件下的纳米金刚石薄膜表面形貌

#### 2.4.6 优化条件下纳米金刚石薄膜表面质量

综上所述,优化后的沉积工艺条件如表 2-4 所示。



表 2-4 优化沉积工艺参数

沉积时间/h	3
体积比(丙酮/氯气/氩气)/%	1/9/90
气压/kPa	3.333
衬底温度/℃	850
热丝温度/℃	2100
偏流/mA	100

图 2-23 为在优化条件下生长的不同放大倍数的纳米金刚石薄膜的电镜照片。从图中可以看出,尽管金刚石颗粒成簇,但颗粒尺寸是在纳米级尺度范围内,而且每个金刚石团有数个更为细小的纳米金刚石颗粒组成,金刚石的颗粒尺寸可以达到 50nm 以下,表面非常光滑,完全可以满足精密加工的需求。

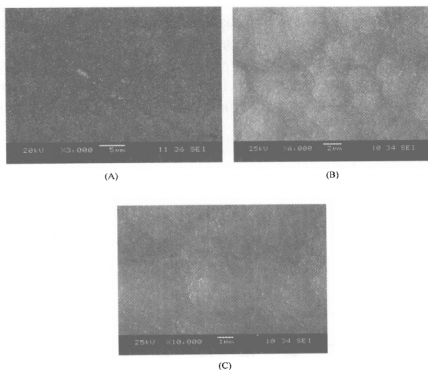


图 2-23 优化条件下生长的纳米金刚石薄膜

图 2-24 为优化条件下的纳米金刚石薄膜的 AFM 形貌,从形貌照片可以看出,金刚石薄膜表面非常光滑,表面粗糙度  $R_a$  达到  $0.258\text{nm}$ ,RMS 达到了  $0.325\text{nm}$ ,金刚石颗粒比较尖锐,颗粒在  $20\sim 35\text{nm}$  左右。

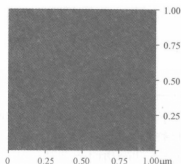


图 2-24 优化条件下的纳米金刚石薄膜的 AFM 形貌

图 2-25 为优化条件下沉积得到的纳米金刚石薄膜拉曼光谱。从图中可以看出,在  $1350\text{cm}^{-1}$  和  $1580\text{cm}^{-1}$  附近存在两个明显的宽带散射峰,即所谓的 D 峰和 G 峰,一般认为它们与薄膜存在石墨成分有关。 $1332\text{cm}^{-1}$  处金刚石峰展得很宽,并与 D 峰发生部分交叠。 $1140\text{cm}^{-1}$  附近存在微弱的散射峰,这很可能与纳米金刚石或无序的  $\text{sp}^3$  结构的碳相关。该拉曼光谱是纳米金刚石薄膜的典型谱图。

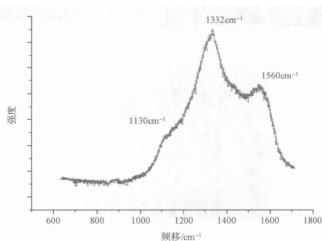


图 2-25 优化条件下的纳米金刚石薄膜的拉曼光谱图

## 2.5 热丝 CVD 金刚石薄膜的性能表征

### 2.5.1 薄膜附着力

附着力是衡量金刚石薄膜质量的一个重要指标。附着力的高低直接决定了金刚石薄膜涂层工具的使用寿命。当前对薄膜附着力进行定性和定量分析的方法主要是压痕测量法和鼓泡测量法。

#### 2.5.1.1 压痕测量法

压痕测量法其原理是给金刚石压头逐渐加载的同时压头以一定的速度运动,通过金相观察或声发射检测的办法确定临界载荷的大小。通常采用的仪器是 HR-150 型表面洛氏硬度计,压头为  $120^\circ$  圆锥形金刚石压头,载荷为  $1000\text{kgf}^*$ 。如果发现压痕处的金刚石薄膜剥落严重,则说明附着力不好;否则,附着力好。

#### 2.5.1.2 鼓泡法<sup>[24-26,51-61,118,121]</sup>

##### 1. 内胀鼓泡法的试验模型

鼓泡试验法是最早用于研究薄膜力学性能的方法之一。鼓泡试验同块体材料单轴拉伸相似,被发展作为测量薄膜力学性能的一个很好的方法。该方法是目前唯一能同时确定薄膜的弹性模量和膜内残余应力和界面结合强度的试验方法,并消除了薄膜单轴拉伸时试样边缘易于损伤的问题。

内胀鼓泡测量法主要包括两个过程,即膨胀阶段和气泡稳定增长阶段。利用内胀鼓泡测量法可以很好地用来定量测试薄膜的界面结合强度及其边界的机械性能。在薄膜膨胀阶段,均匀分布的压应力被施加到薄膜窗口自由面的一边,使其向外边弯曲(如图 2-26 所示),在膜中产生的应力和应变可以由压力( $P$ )和窗口偏移量( $h$ )的测量来确定,利用精确的膨胀试验模型:

$$P = \frac{k_1 t}{a^2} \sigma_0 h + \frac{k_2 t}{a^4} \cdot \frac{E}{1-\nu} h^3 \quad (2-5)$$

式中:  $k_1, k_2$  为膨胀方程系数;  $a$  为鼓泡半径;  $\nu$  为泊松比;  $t$  为薄膜厚度。

测量出独立膜中心处的挠度(膜中心鼓起的高度),就可得到膜挠度随压

\*  $1\text{kgf}=9.80665\text{N}$ 。

力变化的曲线。该曲线中包含了薄膜的力学参数。依据压力与挠度的变化规律,结合上面的膨胀试验模型,就可准确求得薄膜的应力-应变曲线以及弹性模量和残余应力。

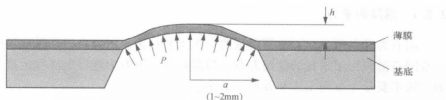


图 2-26 鼓胀实验

薄膜气泡稳定增长阶段是薄膜膨胀阶段的延续,加在样本上的压力不断地被增大,直到膜片开始从其基片上剥离,形成一个弧形的“气泡”,而这个气泡在外界作用下能稳定地增长(见图 2-27)。因而通过测量膜片从基片稳定剥落时所消耗的能量总量,就可以精确定量地测出膜片对基片的结合强度。

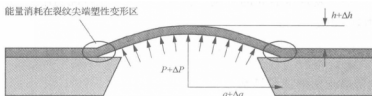


图 2-27 鼓泡实验

当实验开始时,压力单调增加,薄膜向上弹性拉伸,并且在边缘的应力也随之增加。最后在窗口边缘中点的应变能释放率  $G$  增加到足以引起剥离,这时,气泡开始产生,随着气泡稳定增大,窗口逐渐变成圆形,根据建立的相应鼓泡模型就可以确定薄膜剥离时的  $G$ ,所确定的  $G$  就等于膜基界面的临界裂纹扩展应力,因而可以用来精确定量地描述金刚石薄膜膜基界面结合强度。

## 2. 鼓泡法测量界面结合强度原理

内涨鼓泡法可以很好地用来定量测量薄膜的结合强度及其与基体边界的力学性能。在薄膜膨胀阶段,均匀分布的压应力被施加到薄膜窗口自由面的一边,使其向外弯曲,通过测量薄膜所受压力  $P$  与窗口偏移量  $h$  就可以得到薄膜的力学性能。

薄膜在压力作用下稳定增长,加在薄膜窗口上的压力不断增大,形成一个弧形的“气泡”。而这个气泡在外界的作用下稳定增长,直到薄膜开始从基体上剥离。这个薄膜窗口从膨胀过程到从基体上脱落过程中存在一个过渡阶段,即薄膜的剥离过程,如图 2-28 所示。



图 2-28 内胀鼓泡过程图

当在窗口边缘的薄膜发生剥离时,会发生能量的变化, $da$ 的一个微小增量(如图 2-28 所示)能有效地提高窗口的半径。半径的增大引起了薄膜内应力和变形薄膜的总面积的增加,因此薄膜的变形能也增加( $dU_{\text{strain}} > 0$ )。由于“气泡”增大,由受压液体挤压薄膜所做的功比起薄膜内应变能的增加更大。这两个量之差,可以表示为:能量释放率  $G$ ,它可以表示能够有效地剥离薄膜所需要的能量, $G$  的单位为  $\text{J}/\text{m}^2$ 。对于周长为  $2\pi a$  的圆形窗口, $G$  可定义为

$$G \equiv \frac{1}{2\pi a} \frac{\partial (W_{\text{applied}} - U_{\text{strain}})}{\partial a} \bigg|_P \quad (2-6)$$

仅当  $G$  等于或大于把薄膜从基片剥离时每单位面积上所需的能量,气泡增长才会发生,而这个所需的每单位面积的能量可记作为临界裂纹扩张应力( $G_c$ ),它包括界面的化学键和像在界面裂纹尖端附近发生蠕变这样的过程所消耗的额外能量。换句话,假如满足下列条件,薄膜将会发生剥离:

$$G_c \leq G \Rightarrow 2\pi a G_c \leq \left( \frac{\partial W_{\text{applied}}}{\partial a} \right)_P - \left( \frac{\partial U_{\text{strain}}}{\partial a} \right)_P \quad (2-7)$$

气泡测试的目的是为了测试  $G_c$ ,而这可以通过在气泡增长时对功和变形能的变化分析来获知,所测得  $G$  值就可以用来表示薄膜和基体之间的界面结合强度。

### 3. 内胀鼓泡测试装置及金刚石薄膜性能测试

#### (1) 试验原理

内胀鼓泡实验法的基本原理是:在试样基底的背面采用化学腐蚀、显微加工或者其他方法加工出一个孔洞,使得原先与基底接触的一面暴露在外,同时不损伤到金刚石薄膜,然后在薄膜的一侧施加液压或者气压,使金刚石薄膜受到均布载荷的作用而产生变形,通过精确测量金刚石薄膜的变形和相应的压强便可以得到金刚石薄膜所受载荷与其变形间的关系,根据鼓胀模型,就可以得到金刚石薄膜的内应力和弹性模量。然后继续给金刚石薄膜加压,在一定的条件下,金刚石薄膜将从基体上剥离,这个阶段为鼓泡测试阶段,根据鼓泡测试模型及裂纹剥离准则,就可以由此精确定量地计算出金刚石薄膜的附着

强度。

图 2-29 为内胀鼓泡法测量金刚石薄膜综合力学性能的原理示意图。该装置包括测量基座、He-Ne 激光干涉测量系统、载荷加载系统、数据采集和计算机控制系统。把金刚石薄膜自支撑窗口试样用环氧树脂黏结在样品台上,有金刚石薄膜的一面向上,样本台安装在基座本体上,试样的窗口正对着基座中的通孔,通孔中充满了液压油,活塞式加压系统与通孔相连,加压系统通过由计算机控制的步进电机推动针式泵向金刚石薄膜加压,使金刚石薄膜膨胀变形。金刚石薄膜的变形通过激光干涉测量系统进行测量,金刚石薄膜所受压力由压力传感器进行同步测量,所有测试的数据都通过计算机控制的数据采集系统 LABVIEW 进行分析处理,最后,根据相应的力学模型得到金刚石薄膜的力学性能。

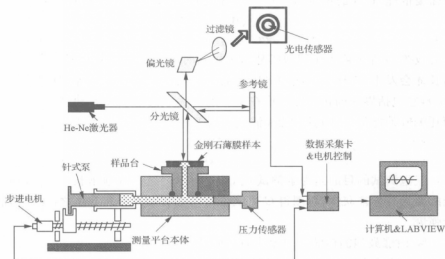


图 2-29 内胀鼓泡试验装置原理图

## (2) 硬质合金基体金刚石膜自支撑窗口试样的制备

针对目前还没有办法制备硬质合金基体金刚石薄膜窗口的方法,本书创造性地采用电解加工来制备硬质合金基体金刚石独立膜窗口。

电解加工原理是以工件为阳极、工具为阴极,两极之间加直流电压,电解液高速从两极之间的缝隙冲过,使两极之间形成导电通路,两极和电解液之间有电流通过。导电工件表面材料在电化学作用下,不断溶解到电解液中,电解产物则被高速流动的电解液带走。随着工具阴极恒速向工件进给,工件材

料将按工具阴极型面的形状不断溶解,最终使工件与工具电极之间各处的间隙趋于一致,在工件上加工出和工具电极型面相反的形状。电解加工与被加工材料硬度、强度和韧性无关,所以是硬质合金常用的成型加工方式。加工过程中无切削力和切削热,所以不会引入应力和造成工件变形等。

基于上述电解加工技术的一系列特点,决定采用电解加工技术进行圆形独立膜窗口的制备。原因如下:金刚石薄膜和硬质合金材料之间在导电性能方面存在巨大差别,金刚石薄膜是良好的绝缘物,其导电率大于  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ,而以钴作为黏结剂的碳化钨硬质合金是优良的导电材料,这样当工具阴极快接触到金刚石薄膜时,电解加工将自动停止,从而得到所需的硬质合金基体自支撑金刚石薄膜窗口。另外,采用电解加工在独立膜窗口制备过程中无机械力和热作用,避免引入应力和使工件变形;圆柱形工具阴极不损耗,型面精度保持性好,从而为获得精确的圆形独立膜窗口提供保障;金刚石薄膜材料具有极好的抗腐蚀性能,在电解液中不会受损;硬质合金材料的电解成型加工工艺及相关技术都很成熟,圆柱形不锈钢工具阴极的制造也非常简便,这些都为精确制备圆形独立膜窗口创造了良好的条件。

通过多次试验、分析比较,我们选用的适合电解加工钨钴类硬质合金的电解液配方为:  $\text{NaOH } 20\text{g/L} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ } 80\text{g/L} + \text{M}_2\text{A } 80\text{g/L}$ 。

其相应的络合剂选择酒石酸钠或者 EDTA,本试验选定的是 EDTA 1%,其他的添加剂为乙二醇 2.5%、聚乙二醇单烷基醚 1.8%,溶液的 pH 为 9。

在加工过程中溶液里发生的溶解机理是:硬质合金中作为黏结剂的 Co 失去电子变成  $\text{Co}^{2+}$  进入溶液中,剩下的是强度显著降低的碳化物“骨架”,并与水电解阳极析出的氧离子反应,使硬质合金基体表面形成一层极薄的氧化膜( $\text{WO}_3$ ),其硬度远比金属本身低。氧化物由电解液冲走后反应生成可溶性的络合物和胶质状沉淀。其相应的化学反应表示如下:

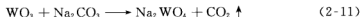
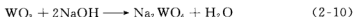
钴的阳极溶解:



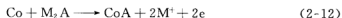
碳化物氧化:



氧化物继续反应:



反应物钨酸钠溶解于碱性电解液。对 Co 而言,有



反应产物 CoA 也溶于这种电解液。

上面介绍了电解加工硬质合金的电解液、电极及电源的选择,下面为金刚石独立膜窗口的制备过程,图 2-30 为电解加工硬质合金基体金刚石薄膜自支撑窗口的试验装置图。

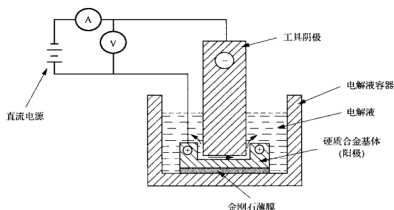


图 2-30 电解加工硬质合金基体金刚石独立膜原理图

其制备过程如下:

启动脉冲直流电解电源,以带有金刚石薄膜的硬质合金基体作为阳极,以不锈钢材料(1Cr18Ni9Ti)圆柱为工具阴极,工具阴极以  $0.1 \sim 10 \text{ mm/min}$  的速度向硬质合金基体进给,以维持两极间具有  $0.05 \sim 1 \text{ mm}$  的恒定微小间隙。两极间施加  $10 \sim 15 \text{ V}$  以上的直流电压,电流密度  $5 \sim 10 \text{ A/cm}^2$ ,电解液压力  $1 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$ 。在电解加工中,金属钴将发生溶解,使得加工区的碳化钨颗粒脱落并被高速流动的电解液带走,圆柱形工具阴极不溶解,在正常加工条件下(无短路烧伤发生)工具阴极不损耗,故而能够维持较好的形状精度。随着加工过程的进行,硬质合金基体阳极加工区部分将按照圆柱形工具阴极的形状不断溶解形成圆柱形盲孔。当孔底硬质合金材料逐渐被溶解而达到膜界面时,应适当控制进给速度,以免工具阴极接触金刚石薄膜独立膜。由于金刚石薄膜不导电,所以最终将获得圆形金刚石薄膜独立膜窗口。采用电解加工所得的金刚石独立膜窗口如图 2-31 所示。从图可以看出,其窗口圆度精度很高,底部平坦均匀,金刚石薄膜窗口刻蚀干净、彻底,没有小岛出现。图 2-32 为金刚石薄膜窗口底部 SEM 形貌图,从图上可以清楚地看见金刚石颗粒,粒



度均匀,见图中白色椭圆框区域,由于在金刚石薄膜窗口加工中可能会带来一些黏附物,所以在图 2-32 中有一层极薄的片状黏附物(见白色矩形框区域),覆盖了金刚石薄膜窗口的局部区域,这些极薄的片状物对鼓泡试验结果并不产生影响,因而所制备的硬质合金基体金刚石薄膜自支撑窗口试样很好地满足鼓泡试验的要求。图 2-33 为硬质合金基体金刚石薄膜窗口的金刚石薄膜面,其中白色圆形框区域为自支撑窗口薄膜的顶面部分。从图可以看出,整个窗口顶面圆度很好,表面平坦,整个金刚石薄膜没有皱缩现象,虽然硬质合金基体金刚石薄膜的残余应力一般为压应力,但并没有引起窗口皱缩现象,这是由于金刚石薄膜弹性模量很大,且很硬,没有引起皱缩现象。表面平坦,没有皱缩的自支撑样本窗口,为采用内涨鼓泡法测试硬质合金基体金刚石薄膜的综合力学性能创造了条件。

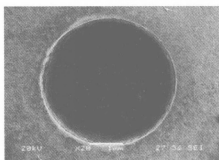


图 2-31 硬质合金基体金刚石薄膜窗口

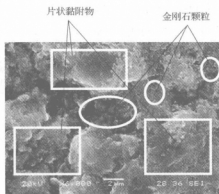


图 2-32 硬质合金基体金刚石薄膜窗口底面形貌

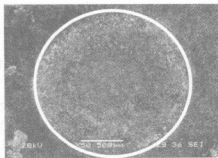
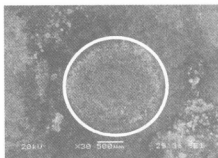


图 2-33 硬质合金基体金刚石薄膜窗口的顶面

## (3) 硬质合金基体常规金刚石薄膜的力学性能测试

图 2-34 为常规金刚石薄膜在不同压力下薄膜窗口中心高度位移曲线图, 经过最小二乘拟合, 可以得到金刚石薄膜的弹性模量及残余应力。按照公式  $P' = m_1(h' - h_0) + m_2(h' - h_0)^2 + P_0$  ( $m_1$  和  $m_2$  为系数) 可以把图 2-34 转换为横坐标为  $h^2$ , 纵坐标为  $P/h$  的形式, 如图 2-35 所示。从图可以看出  $P/h-h^2$  线性关系非常好, 由这条直线的截距和斜率可求得金刚石薄膜残余应力  $\sigma_0$  和二轴模量  $E/(1-\nu)$ 。这个图是由许多压力循环加载所构成。在图中加载和卸载轨迹重合, 证明窗口薄膜在变形过程中没有发生塑性变形。曲线拟合对薄膜的初始高度非常敏感, 如果不加以考虑将会引起较大的误差。通过对图 2-35 进行线性拟合, 得到金刚石薄膜的二轴模量为 998GPa, 杨氏模量为 898.25GPa, 残余应力为 -210MPa。图 2-36 为薄膜在压力为 92.91kPa 时的干涉图, 在鼓泡测试中, 当压力增加时, 窗口薄膜高度也将增加, 并且干涉环也将一个接一个地增加, 其中每增加一个环代表薄膜高度上升了  $\lambda/2$ 。

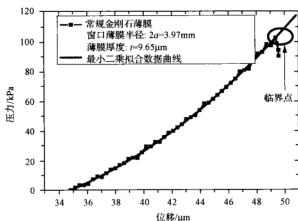


图 2-34 常规金刚石薄膜的压力位移曲线(经过最小二乘拟合)

从图 2-34 可以看出, 当压力达到 102.495kPa 时, 针式泵继续给薄膜提供液体, 此时压力不仅没有升高, 反而有个瞬时直线下降, 并且薄膜鼓起高度基本没有什么变化, 因此可以判定此时金刚石薄膜开始从硬质合金基体剥离, 膜基界面裂纹已形成并开始扩展, 此时给腔体供给的能量就作为膜基界面裂纹扩展的驱动力, 这个阶段比较短。继续供给腔体压力, 观察到试验装置内部的液体从金刚石薄膜与硬质合金基体的膜基界面结合处渗出, 压力开始回落, 表明薄膜此时发生了断裂。金刚石薄膜在基体剥离时,  $P_c h_c = (5.095 \pm$

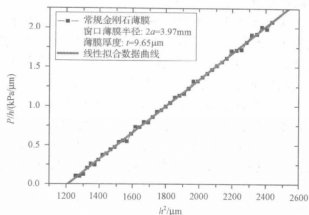
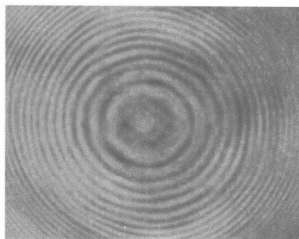
图 2-35 常规金刚石薄膜的  $P/h-h^2$  曲线(经过线性拟合)

图 2-36 薄膜高度变化而产生的干涉条纹

$0.05\text{J/m}^2$ 。代入鼓泡方程  $G = g(\phi) \frac{k_v}{\pi} Ph$ ,  $g(\phi) = \frac{4+5\phi}{4+4\phi}$ , 就可以得到硬质合金基体常规金刚石薄膜的界面结合强度  $G_c$ , 通过计算得到:

$$G_c = 3.21\text{J/m}^2$$

式中:  $\phi$  为新引进的变量,  $\phi = \frac{k_2}{k_1} \left( \frac{h}{a} \right)^2$ 。

#### (4) 实验误差分析

鼓泡测试带来的误差主要来自以下方面:仪器本身带来的误差、环境因素带来的误差及样本几何误差。仪器误差主要是测试薄膜变形高度和压力时所用测试仪器带来的误差,比如压力传感器误差、激光干涉仪误差等。环境误差是由于周围环境的振动噪声、光噪声及电噪声等带来的。这些误差可以通过改善试验环境条件及数据处理程序中设置适当的判据条件来减少或消除。样本几何误差是由于测试窗口边长及薄膜厚度带来的误差。其中样本宽度的测量对误差的影响最大。本试验采取的测试手段和测试仪器已基本满足测试要求,进一步改善测试仪器的精度,特别是薄膜边长及薄膜变形高度的测试的精度,将更有利于鼓泡法测试金刚石薄膜的力学性能的推广。

### 2.5.2 薄膜成分

#### 2.5.2.1 拉曼光谱

拉曼光谱是一种利用光子与分子之间发生非弹性散射获得散射光谱,从而研究分子或物质微观结构的光谱技术,是目前表征金刚石薄膜质量最为有效的分析方法之一。金刚石薄膜的质量是用拉曼谱分析确定,其中金刚石结构的拉曼特征峰大致位于  $1332\text{cm}^{-1}$  处,而非金刚石峰一般在  $1350 \sim 1550\text{cm}^{-1}$  之间,其具体的位置,视金刚石薄膜中非金刚石杂质的相对含量而定。由于非金刚石碳对拉曼散射具有比金刚石高的灵敏度,加上金刚石薄膜内存在的内应力,所以在评判金刚石薄膜的内在质量、测定它的特征峰确切位置时,往往会偏离  $1332\text{cm}^{-1}$ ,如存在压应力时,其峰位向高波数移动;存在拉应力时,峰位向低波数移动。从这点来看,其特征峰偏离  $1332\text{cm}^{-1}$  标准峰位时,可以按其偏离的大小,评估金刚石薄膜存在的应力是拉应力还是压应力,以及应力的多少。拉曼特征峰的半高宽与金刚石晶体中的晶界、位错、晶粒缺陷、微孪晶等晶体缺陷有关,一般这些晶体缺陷会使金刚石薄膜拉曼特征峰的半高宽增加。

图 2-37 纳米金刚石薄膜拉曼谱图,从图中可以看出金刚石波峰在  $1332\text{cm}^{-1}$  处非常宽,并且分裂成了两部分,这表明立方晶体对称结构的减少。在  $1560\text{cm}^{-1}$  区域的拉曼分布强度非常明显,而常规金刚石薄膜在相同图中的拉曼谱只有一个在  $1332\text{cm}^{-1}$  处的尖锐峰。金刚石波段变宽是由于金刚石颗粒尺寸都减小到纳米尺度的原因,而且在  $1560\text{cm}^{-1}$  处的分布强度的出现是类金刚石  $\text{sp}^2$  键合成分和石墨在晶界区域的增加。由于  $\text{sp}^2$  碳原子对长波的敏

感度约为  $sp^3$  键合碳原子的 50~60 倍,所以金刚石成分在金刚石薄膜中还是占主要成分,起主导作用。

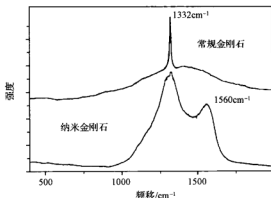


图 2-37 纳米金刚石薄膜拉曼谱图

#### 2.5.2.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射(XRD)分析是研究材料晶体结构的基本手段,常用于相分析、结构分析与应力测定(图 2-38)。对于纳米金刚石薄膜来说,常用方法是 X 射线小角度掠射法,其特点是 X 光以  $1^\circ \sim 5^\circ$  (相对于试样表面)掠射进入,试样保持不动(夹角不变),记录器正常扫描扫动,记录全部衍射线(大角度衍射线  $2\theta$  大于  $30^\circ$ )。它能在毫米级范围内对薄膜的晶体状态、晶体结构、择优取向及内应力进行分析。如果衍射峰非常宽,则说明薄膜中的金刚石颗粒尺寸越细小。但是 X 射线衍射方法对纳米金刚石相不敏感,所以通过该方法获得的关于无定形碳的信息是不可靠的,这也是该方法的不足之处。

此外,对金刚石薄膜成分进行分析的方法还有电子能量损失谱(EELS)、选区电子衍射法(SAED)、核心能级光吸收谱(core level photo-absorption spectrum)、Cl<sub>s</sub> 光致吸附谱、X 射线能量散射分析(EDX)法等。当前最为常用的为拉曼光谱和 X 射线衍射两种方法。

#### 2.5.3 薄膜摩擦性能

在现代摩擦与润滑领域,油基润滑已被广泛应用于减少各种摩擦副因运动而产生的摩擦磨损。随着国家对环境、生态、资源问题日益重视,以水作摩擦副润滑介质,用水润滑系统来替换油润滑系统,可望成为解决油做润滑介质

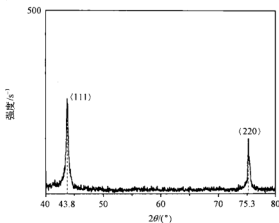


图 2-38 纳米金刚石薄膜 X 射线衍射图

对环境的污染问题,节约石油资源消耗的重要发展方向,研究与水润滑相匹配的新型摩擦学材料或表面涂层就成为水润滑技术应用的关键。

目前国内外对于金刚石薄膜摩擦特性的研究主要是在干摩擦条件和一些惰性气体环境中进行,而对于金刚石薄膜在水润滑条件下摩擦性能的研究还比较少,因此,研究 CVD 金刚石薄膜在水润滑条件下的摩擦磨损性能具有重要的意义。

本节对不同沉积参数条件下制备得到的微米金刚石薄膜( $R_a=0.36\mu\text{m}$ )和超细颗粒金刚石薄膜( $R_a=0.21\mu\text{m}$ )在干摩擦和水润滑条件下对其摩擦性能进行对比研究。同时对超光滑金刚石薄膜( $R_a=88.8\text{nm}$ )的摩擦磨损特性进行了深入的分析研究<sup>[62-65,124]</sup>。

#### 2.5.3.1 摩擦磨损试验

摩擦磨损试验在 UMT 型往复式球-盘摩擦磨损试验机上进行,配副材料采用直径为 4mm 的 AISI 52100 钢球(硬度 62HRC,表面粗糙度  $R_a=0.1\mu\text{m}$ )。试验时,金刚石薄膜试样固定,配副钢球做振幅为 6 mm 的往复式运动,频率为 5Hz(摩擦副间产生的相对线速度约为 0.06m/s)。摩擦试验分别在干摩擦和水润滑条件下进行,摩擦表面上施加的载荷为 2N(初始接触压力大约为 200MPa),总行程为 72m。在水润滑条件下的试验中,整个摩擦副都浸没在去离子水溶液中。每次试验前,使用高纯度的丙酮对试样进行清洁。

摩擦试验结束后,分别采用扫描电子显微镜和能谱仪对金刚石薄膜及对摩钢球的磨损表面的形貌以及附着在磨损表面上的残余物质成分进行研究。

摩擦系数由试验机自动记录,并由其数据处理软件给出。对摩钢球磨损率的计算依据 Archard 公式:

$$K_b = \frac{V}{xF}$$

式中:  $x$  代表摩擦副的总行程;  $F$  代表了摩擦表面承受的载荷,  $V$  则表示对摩钢球上磨损的球冠体积

$$V = \frac{\pi d^3}{64r}$$

式中:  $d$  代表磨损球冠的直径;  $r$  是对摩钢球的半径。磨损球冠的直径  $d$  由钢球磨损表面的 SEM 照片测量得出。

#### 2.5.3.2 金刚石薄膜的摩擦磨损特性

图 2-41 显示了两种金刚石薄膜在干摩擦和水润滑条件下摩擦系数随时间变化的关系曲线。可以看出,常规金刚石薄膜和超细晶粒金刚石薄膜的摩擦系数曲线很相似,在摩擦过程的初始阶段均出现较高的峰值,随即是较为平稳的下降过程,最后达到相对稳定的稳态值。在干摩擦条件下,常规金刚石薄膜和超细晶粒金刚石薄膜的摩擦系数稳态值约为 0.36 和 0.24;而在去离子水润滑条件下,两种金刚石薄膜的摩擦系数分别降至 0.25 和 0.22。这说明水润滑条件有利于降低金刚石薄膜的摩擦系数,尤其是对具有较大晶粒尺寸的常规金刚石薄膜来说,效果更加明显。

金刚石薄膜的摩擦系数在摩擦过程的初始阶段会出现短暂峰值,这是由于对摩钢球与金刚石薄膜表面较为尖锐的金刚石晶粒发生互锁效应而引起的。随着摩擦过程的进行,金刚石晶粒的尖锐处被慢慢磨平,从而使得摩擦表面越来越光滑,互锁效应逐渐消失,相应地,摩擦系数从初始峰值平稳降至相对稳定的稳态值。

摩擦系数初始峰值的大小与金刚石薄膜的表面粗糙度有关,金刚石薄膜的表面越粗糙,摩擦表面的互锁效应越显著,摩擦系数的初始峰值越高。如图 2-41(A)所示,在干摩擦条件下,超细晶粒金刚石薄膜摩擦系数的初始峰值比常规金刚石薄膜低得多,而在水润滑条件下,摩擦副的摩擦表面会形成一层水润滑膜,这层水润滑膜降低了对摩钢球和金刚石薄膜的实际接触面积,从而

使发生在摩擦副摩擦表面的互锁效应不显著。另外,水润滑膜能够在摩擦副之间形成较为光滑的摩擦表面,从而减少了金刚石薄膜的表面粗糙度对摩擦系数初始峰值的影响。因此,在水润滑条件下,金刚石薄膜摩擦系数的初始峰值比在干摩擦条件下有所降低,但是两种金刚石薄膜之间的摩擦系数初始峰值的差别却很小,如图 2-39(B)所示。

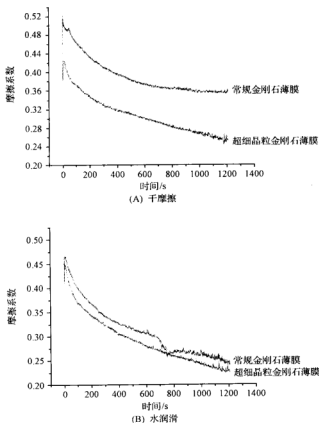


图 2-39 两种金刚石薄膜的摩擦系数随时间变化的关系曲线

表 2-5 列出了对摩钢球在干摩擦及水润滑两种条件下的磨损率。可以看出,在相同的润滑条件下,常规金刚石薄膜对偶件的磨损率较大,这说明对偶件的磨损率与金刚石薄膜的表面粗糙度有关。薄膜表面越粗糙,对偶件的磨损率越大,尤其是在水润滑条件下,超细晶粒金刚石薄膜的磨损率比常规金刚石薄膜低近 2 个数量级,达到  $7.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。水润滑条件对偶



件磨损率的影响较为复杂,常规金刚石薄膜对偶件的磨损率在水润滑条件下是在干摩擦条件下的两倍多,达到了  $2.98 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ;与此相反,超细晶粒金刚石薄膜对磨钢球的磨损率在水润滑条件下比其在干摩擦条件下的磨损率降低近 1 个数量级,仅为  $6.94 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

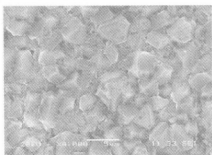
表 2-5 对摩偶件在干摩擦和水润滑条件下的磨损率

摩擦环境	常规金刚石薄膜	超细晶粒金刚石薄膜
空气中 / $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$1.25 \times 10^{-4}$	$4.09 \times 10^{-5}$
水中 / $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	$2.98 \times 10^{-4}$	$6.94 \times 10^{-6}$

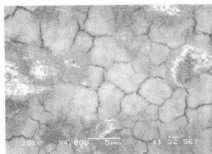
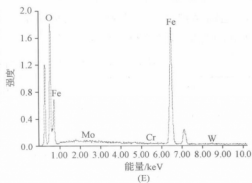
### 2.5.3.3 金刚石薄膜磨损表面的形貌表征

在干摩擦条件下,常规金刚石薄膜的晶粒之间黏附着少量的残余物质以及碎裂的金刚石晶粒,如图 2-40(A)所示;而对于表面较为光滑的超细晶粒金刚石薄膜,仅有极少量团簇状的残余物质黏附在金刚石薄膜的表面,没有观察到碎裂的金刚石晶粒,如图 2-40(C)所示。在水润滑条件下,常规金刚石薄膜的磨损表面被一层厚的残余物质完全覆盖,已经无法观察到原始的金刚石薄膜表面晶粒,如图 2-40(B)所示;然而超细晶粒金刚石薄膜的磨损表面几乎没有附着任何残余物质,如图 2-40(D)所示;在干摩擦条件下,常规金刚石薄膜磨损表面附着的碎裂状金刚石晶粒是在摩擦初始阶段磨损表面强烈的互锁效应造成的。由于互锁效应,在摩擦过程中金刚石晶粒的尖锐处承受很大的剪切应力并导致金刚石晶粒的折断和碎裂,这些碎裂的金刚石晶粒碎片在摩擦过程中黏着于薄膜表面的金刚石晶粒之间。在超细晶粒金刚石薄膜的磨损表面没有观察到碎裂的金刚石晶粒,这主要是由于超细晶粒金刚石薄膜具有光滑表面和纳米级的晶粒尺寸,因此发生在其磨损表面的互锁效应并不显著。

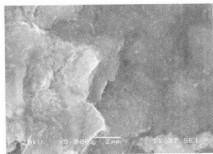
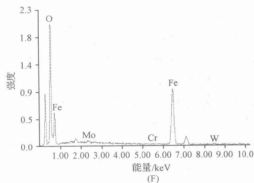
附着在金刚石薄膜磨损表面上的残余物质层对金刚石薄膜的摩擦行为影响很大,因此使用 EDX 对其成分进行了进一步分析,其结果如图 2-40 所示。可见,残余物质的主要成分是 Fe 元素和 O 元素,并伴有少量的 Si 元素和 Mo 元素。这说明残余物质主要来自对摩偶件,O 元素的存在是由于 Fe 元素与空气或者水中的氧气发生化学反应生成铁的氧化物所致。



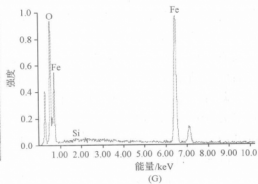
(A)



(B)



(C)



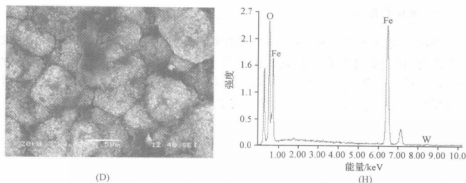


图 2-40 金刚石薄膜磨损表面形貌的 SEM 照片及其 EDX 分析结果

转移物质层的形成有利于降低金刚石薄膜的摩擦系数。从图 2-40 可以看出,常规金刚石薄膜的摩擦系数在水润滑条件下降低了很多,除了去离子水的润滑作用外,其摩擦表面附着的转移物质层也有利于其摩擦系数的降低。转移物质层表面光滑,能够有效地降低摩擦表面的切向力;此外,它能够增大摩擦副之间的实际接触面积,从而降低金刚石薄膜表面受到的来自对磨钢球的正压力。转移物质主要来自对磨钢球,这也是水润滑条件下常规金刚石对磨钢球的磨损率非常高的原因,而对于超细晶粒金刚石薄膜来说,由于其表面较为光滑且具有较小尺寸的金刚石晶粒,转移物质难以黏着在其表面,因此其对磨钢球的磨损率较低。同时,由于摩擦表面没有形成转移物质层,因此在水润滑条件下超细晶粒金刚石薄膜的摩擦系数并没有比干摩擦条件下降低很多。

从上面的分析可以看出:两种金刚石薄膜的摩擦系数在干摩擦和水润滑条件下具有相似的变化规律,即在摩擦实验的初始阶段出现短暂的初始峰值,随后经历一段平稳下降阶段后到达相对稳定的稳态值。摩擦系数初始峰值是由磨损表面发生的互锁效应引起的,粗糙的金刚石薄膜表面引发更显著的互锁效应,从而导致更高的摩擦系数初始峰值。水润滑条件对金刚石薄膜具有良好的减摩作用,尤其是对于具有较大晶粒尺寸的常规金刚石薄膜来说,其效果更加明显。金刚石薄膜磨损表面上附着的转移物质层能够降低摩擦系数,但是会导致较高的偶件磨损率。

#### 2.5.4 薄膜其他性能

金刚石薄膜除了高的硬度、高的弹性模量、极高的热导率、低的摩擦系数特性以外,还具有低热膨胀系数和化学稳定性以及极好的抗酸、抗碱、抗各种腐蚀性气体侵蚀等优异性能,使其在光学器件、声表面波器件、电化学电极、微机电系统、平板显示器、医学等领域具有潜力巨大的应用前景。

## 第三章 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层 刀具的制备及应用

### 3.1 引言

随着高速切削技术的发展以及各类新型难加工材料的涌现,对刀具的要求也越来越高,如高硬度、耐磨损、耐腐蚀、低摩擦系数和抗高温等性能。因此,各类涂层刀具的研究与开发层出不穷。对于高性能的金刚石薄膜涂层刀具,由于其低摩擦系数、高硬度、高耐磨性和好的导热性,因而在非金属和有色金属材料加工中得到广泛应用。尤其是用于硅铝合金高速切削加工中,诸如小汽车发动机缸体、缸盖和变速箱以及各种活塞零部件等。困扰金刚石薄膜涂层刀具商业化的主要障碍仍然是金刚石涂层的沉积工艺问题,如涂层与硬质合金基体之间的结合强度问题、金刚石涂层表面粗糙度问题、金刚石薄膜涂层刀具加工的表面质量问题。

在提高金刚石薄膜与刀具衬底之间附着力的前提条件下,金刚石薄膜刀具表面粗糙度就成为影响切削性能的关键因素。对于一般的刀具来说,表面抛光是降低刀具表面粗糙度、减少刀具磨损的有效方法。但对于极高硬度的金刚石薄膜而言,进行抛光难度很大。目前对金刚石厚膜刀具采用的各种抛光工艺,如机械研磨、激光、离子束以及热化学作用等方法,适用范围有限,抛光效果较差而且所需设备复杂,价格昂贵,而且对于麻花钻、丝锥及带断屑槽刀片等复杂形状金刚石薄膜涂层刀具而言,几乎不可能进行抛光。由此可见,对于一定厚度的金刚石薄膜,如何有效减小薄膜表面粗糙度,使之无须进行表面抛光,即可适合进行一般的粗加工和半精加工的需要,是 CVD 金刚石薄膜刀具推广应用、实现产业化需解决的一个重要问题。

从 CVD 金刚石沉积过程来看,不同沉积方法和工艺参数的影响不同。在沉积方法一定的条件下,其沉积工艺参数包括沉积温度(基体表面温度)、气体成分、气体浓度、沉积压力、沉积时间等,是影响金刚石涂层硬质合金薄膜表面粗糙度的主要直接因素。对于沉积工艺过程的控制,如衬底与热丝之间

的距离、碳源浓度、衬底温度、反应气体、有无偏压等参数都能对金刚石薄膜表面都能一定程度地改善薄膜的表面粗糙度。

本章针对不同类型的刀具开展金刚石涂层沉积工艺研究,对金刚石薄膜的附着强度、表面质量等特性进行表征,并通过切削加工试验验证其切削加工性能,对刀具的磨损进行分析<sup>[66~110,115~120,126]</sup>。

## 3.2 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀片的制备及应用

### 3.2.1 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀片的制备装置

关于金刚石薄膜涂层刀片的制备,沉积装置采用偏压增强热丝 CVD 系统,如图 3-1(A)所示。热丝采用六根单排钼丝,并用耐高温弹簧拉直固定,使钼丝在整个沉积过程中保持挺直状态,工作台匀速旋转,使衬底处于较均匀的温度场中。金刚石薄膜的沉积参数如表 3-1 所示。热丝与衬底上表面之间距离的实物图如图 3-1(B)中  $h$  所示。

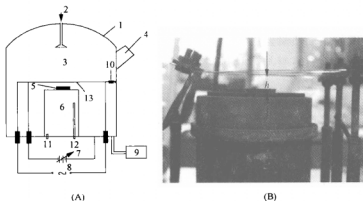


图 3-1 热丝与衬底之间的距离示意图和实物图

1—不锈钢钟罩; 2—反应气体入口; 3—反应室; 4—观察视窗; 5—刀片; 6—支撑台及冷却装置;

7—直流偏压电源; 8—热丝电源; 9—真空及气压控制装置; 10—耐高温弹簧;

11—冷却水入口; 12—冷却水出口; 13—热丝

表 3-1 金刚石薄膜的典型沉积参数

沉积参数	金刚石薄膜
丙酮浓度/%	1~3
反应压力/kPa	2~8
衬底温度/℃	800
热丝温度/℃	2100±200
偏流/A	3
衬底与热丝之间距离/mm	4.5~8.5
沉积时间/h	2~3

### 3.2.2 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的制备工艺及切削性能试验

#### 3.2.2.1 热丝与衬底之间的距离对金刚石薄膜质量的影响

在前面得到的优化沉积工艺参数的前提下,研究距离对金刚石薄膜质量的影响,得到适用于粗加工晶粒粗大的微米金刚石薄膜,并进行切削加工试验。

##### 1. 金刚石涂层质量

不同热丝与衬底之间距离条件下沉积得到的金刚石涂层表面形貌如图 3-2 所示。

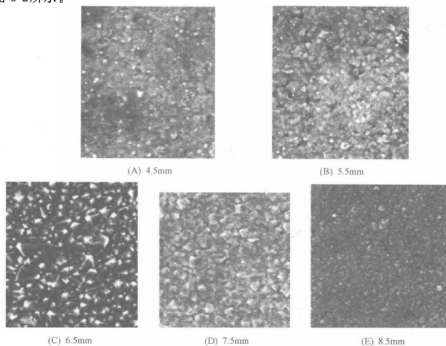


图 3-2 不同热丝与衬底之间距离条件下沉积得到的金刚石表面形貌图

从图中可以看出,金刚石的晶型取向随着热丝与衬底之间距离的变化而变化。当热丝与衬底之间的距离为 4.5mm 时,金刚石薄膜质量最差,有很多孔洞缺陷。当距离从 4.5mm 变化到 6.5mm 时,金刚石的晶粒取向逐渐好转并达到了最佳,具有很明显的棱角,呈〈111〉取向。随着距离的增加,晶粒又逐渐变差,当达到 8.5mm 时,呈现出小圆球状颗粒,并且变得细小,没有明显的晶型取向。其主要原因是由距离不同而引起的衬底表面的温度以及碳源浓度的差异造成的。

图 3-3 为热丝与衬底不同距离时沉积得到的金刚石涂层的拉曼光谱图。对于传统的金刚石涂层来说,在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有一个尖锐的峰。从图中可以明显地看出,不同位置沉积得到的金刚石薄膜的拉曼光谱的趋势大体相同,都在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有一个尖锐的峰。但是当热丝与衬底之间的距离为 4.5mm 和 8.5mm 时,其拉曼光谱图中有对应于类金刚石、石墨等无定形碳成分的峰,质量相对于在其他位置沉积的金刚石薄膜质量比较差。当热丝与衬底之间的距离为 6.5mm 时,拉曼谱中除有一个在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有一个尖锐的峰外,在  $1580\text{cm}^{-1}$  处有一个微弱的非金刚石相峰。这表明当热丝与衬底之间的距离为 6.5mm 时,金刚石薄膜中金刚石处于主导地位,其他成分相对较少,此时的质量比较好。

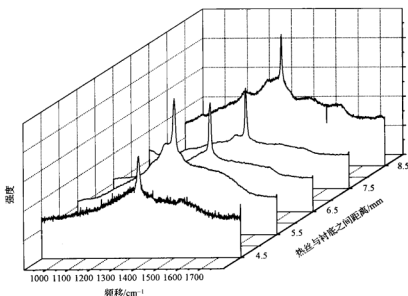


图 3-3 金刚石薄膜的拉曼光谱图



图 3-4 为热丝与衬底不同距离时沉积得到的金刚石涂层的 XRD 光谱图。从图中可以看出,金刚石涂层都具有良好的相同的晶型取向。其主要差异是晶型的强度。当热丝与衬底之间的距离为 4.5mm 时,〈111〉面和〈220〉面的强度是最低的。当热丝与衬底之间的距离为 6.5mm 时,〈111〉面和〈220〉面的强度达到最高,此时两者的强度比为 1/3,通过下面的切削试验也验证了此时的金刚石薄膜涂层刀具具有最佳的切削性能,其原因是〈111〉面尖锐有利于去除被加工材料,而〈220〉面比较平坦。随着热丝与衬底之间的距离增加,〈111〉面与〈220〉面的强度又趋于降低。

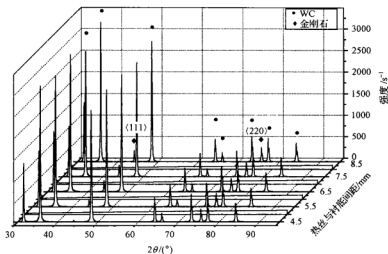


图 3-4 不同位置处沉积的金刚石薄膜的 XRD 谱图

## 2. 附着强度

采用洛氏压痕法对沉积的金刚石薄膜进行附着力评价,图 3-5 为在相同载荷 1500N 作用下的金刚石涂层的压痕电镜图。从图中可以看出,在压痕接触区域边缘没有裂纹延展也没有涂层剥落。表明在不同位置沉积的金刚石涂层具有很高的附着强度,能够满足切削加工高附着强度的要求。同时也说明两步预处理法非常适合硬质合金衬底,能够大大提高衬底与涂层之间的附着强度。

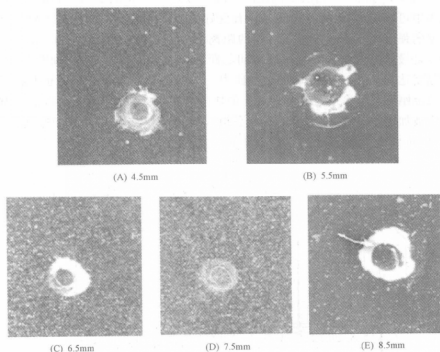


图 3-5 压痕试验电镜图

### 3. 切削试验

应用未涂层刀片以及在热丝与衬底不同距离条件下沉积的金刚石涂层试样刀片进行车削加工试验研究,切削材料为 15%Si 颗粒增强 Al 基复合材料,检测刀具后刀面磨损量,试验结果如图 3-6 所示。由图可见,金刚石涂层硬质合金刀具的磨损量远远小于未涂层硬质合金刀具。未涂层刀具的磨损最为严重,寿命最短。当热丝与衬底之间的距离为 6.5mm 时沉积得到的金刚石薄膜涂层刀具在切削长度为 1200mm 时其后刀面磨损为  $30\mu\text{m}$ ,分别是当热丝与衬底之间的距离为 8.5mm 时沉积得到的金刚石薄膜涂层刀具和未涂层刀具磨损量的 1/10 和 1/30。同时看出,刀具磨损量从大到小的顺序是未涂层刀具,热丝与衬底之间的距离为 4.5mm、5.5mm、8.5mm、7.5mm、6.5mm 时沉积得到的金刚石薄膜涂层刀具。

图 3-7 为切削长度为 400mm 时刀具的磨损情况。从图 3-7(A)可以看出未涂层刀具前刀面和后刀面磨损严重,有崩刃。图 3-7(B)是热丝与衬底之间的

距离为 6.5mm 时沉积得到的刀具的磨损图,其磨损为正常磨粒磨损,没有涂层剥落,其切削性能显著提高。图 3-7(C)为热丝与衬底之间的距离为 8.5mm 时沉积得到的刀具的磨损图,刀具有一定程度的磨损,有少量的涂层剥落。

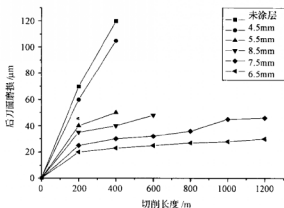


图 3-6 金刚石薄膜涂层刀具的后刀面磨损对比曲线

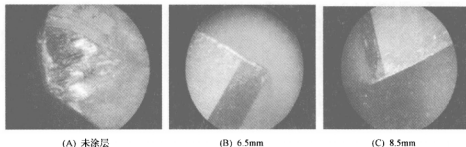


图 3-7 未涂层与金刚石薄膜涂层刀具的磨损图

图 3-8 为在优化条件下生长的金刚石涂层车刀片与未涂层车刀片在相同切削条件加工 SiC 颗粒增强复合铸铝材料时的刀具的磨损形态。工件材料: SiC/ZL109(SiC20%, 颗粒大小:  $15\mu\text{m}$ ; Si12%, 颗粒大小:  $40\mu\text{m}$ ), 切削条件: 切削速度:  $v=250\text{m/min}$ ; 进给量  $f=0.2\text{mm/r}$ ; 车削深度  $a_p=0.5\text{mm}$ 。

图 3-8(A)~(C)是未涂层车刀片车削 100m 时的磨损图片, (D)~(F)是金刚石涂层车刀片车削 200m 时的磨损图, (G)~(I)是金刚石涂层车刀片车削 600m、900m、1200m 时后刀面的磨损形态。从磨损程度来看, 未涂层车刀片在车削距离为 100m 时, 刀具前刀面有崩块缺陷, 出现了月牙洼磨损, 而刀

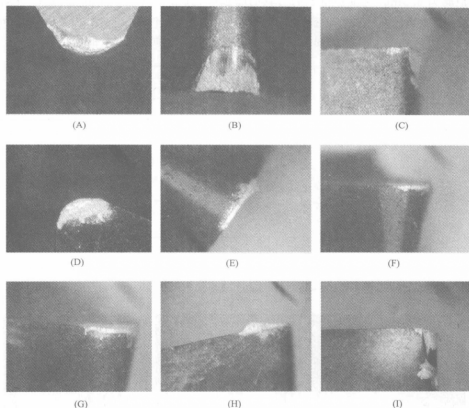


图 3-8 未涂层与金刚石薄膜涂层刀具的磨损图

尖圆弧处磨损非常明显,后刀面也出现了崩刃,已经达到了  $180\mu\text{m}$ ,当车到  $200\text{m}$  时已经出现了磨损失效。而从图(D)~(F)可以看出,只在车刀片的前刀面出现了少量的金刚石涂层剥落,而在刀尖圆弧和后刀面的磨损非常小,当车削距离为  $600\text{m}$ 、 $900\text{m}$ 、 $1200\text{m}$  时后刀面的磨损呈递增趋势,但后刀面的磨损依然不大,仅有  $60\mu\text{m}$  左右。这主要是材料中含有硬质点的  $\text{SiC}$  颗粒,使得材料的强度大大提高,硬度增加,未涂层刀具磨损剧烈,而金刚石薄膜涂层刀具与工件材料表面的摩擦系数大大降低,切削力下降,使得刀具磨损非常缓慢。

### 3.2.2.2 可转位槽形车刀片金刚石薄膜涂层制备及其试验研究

上一节中研究的是硬质合金平面车刀片,但许多车刀片都有断屑槽,断屑

槽的存在不利于衬底的预处理和金刚石薄膜的生长,直接影响到金刚石涂层与衬底之间的附着强度,本节以 WC-Co(YG6)硬质合金刀片 SCMT120408-HR 为衬底材料,通过控制预处理工艺和沉积工艺,得到均匀性好、附着力强的金刚石薄膜。采用玻璃纤维增强复合塑料的车削加工评定金刚石薄膜涂层刀具的切削性能,验证了醇碱两步法也是适合于具有断屑槽硬质合金衬底刀具的预处理方法。

### 1. 金刚石薄膜沉积与表征

衬底刀片表面经过表面预处理后用丙酮超声清洗并涂覆黏结促进剂吹干放入偏压增强热丝 CVD 沉积装置。金刚石涂层沉积参数如表 3-2 所示。

表 3-2 沉积参数

试样序号	1
沉积时间/h	3
体积比(丙酮/氢气)/%	2/100
气压/kPa	3.333
衬底温度/℃	850~950
热丝温度/℃	2100
热丝与衬底距离/mm	6.5
偏流/mA	100

图 3-9 为刀片 SCMT120408 照片;图 3-10 为涂层刀片的 SEM 照片。金刚石薄膜的拉曼谱(图 3-11)在  $1132\text{cm}^{-1}$  处具有强烈的峰,表明薄膜为典型的金刚石结构。经过二步法预处理沉积后,刀具的前刀面、后刀面、切削刃都均匀沉积了连续金刚石薄膜,薄膜晶粒粗大,晶形清晰,呈现出典型的 $\langle 111 \rangle$ 晶面,四面体结构。

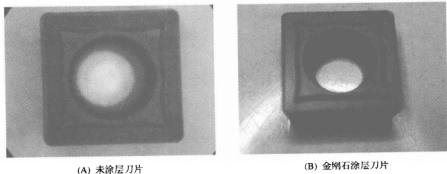


图 3-9 刀片 SCMT120408

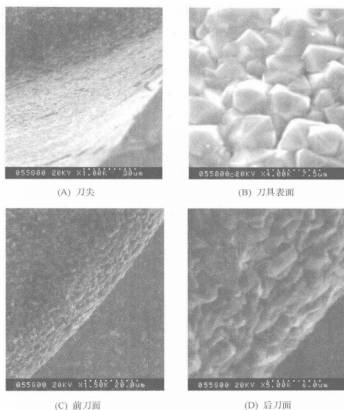


图 3-10 金刚石涂层刀具表面形貌

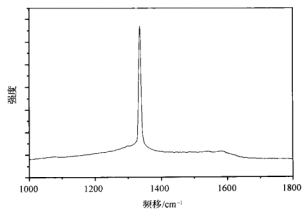


图 3-11 金刚石薄膜涂层的拉曼谱

## 2. 切削试验

### (1) 切削试验方案

玻璃钢由于其比强度高优点,在航空、汽车等行业得到广泛应用,是一种重要的纤维增强复合材料。玻璃钢其高硬度的玻璃纤维在机械加工过程中对刀具产生持续的冲击,使刀具快速磨损,切削力增大,工件表面质量降低。但关于这种材料的加工性研究还比较少,进一步研究合适的刀具材料成为玻璃钢广泛应用的重要课题。

已有很多文献从刀具材料、几何角度以及切削参数对加工表面质量的影响方面对玻璃钢的加工性进行了研究。在本书的研究中,刀具的几何角度和切削参数保持不变,以考察刀具材料对于其切削性能的影响。切削试验在 INDEX G200 车削中心上进行。试验中使用未涂层刀片和金刚石涂层刀片。刀具的几何角度为:前角  $14^\circ$ ,后角  $7^\circ$ ,主偏角  $45^\circ$ ,刃倾角  $0^\circ$ 。切削参数根据玻璃钢的加工性指数 MI 确定:

$$MI = \left( \frac{1}{K_s} \times \alpha \right) \left( \frac{1}{R_s} \times \beta \right) \times 10^3 \quad (3-1)$$

式中:  $K_s$  为单位切削力,  $N/mm^2$ ;  $R_s$  为表面粗糙度,  $mm$ ;  $\alpha$  和  $\beta$  为系数。加工性指数 MI 的最大值对应于最佳切削参数:切削速度  $V_c = 400 m/min$ ;进给量  $f = 0.1 mm/r$ ;切削深度选择为  $1 mm$ 。刀具后刀面磨损量 (VB) 用工具显微镜测量。工件表面粗糙度用表面轮廓仪 Talysurf6 stylus profilometer 测量。

### (2) 切削试验结果

由于玻璃钢中玻璃纤维的连续冲击和摩擦,实验中所使用的两种刀片都呈现出典型的后刀面磨损,如图 3-12 所示。

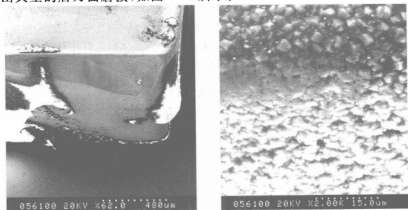


图 3-12 刀具的后刀面磨损形态

与未涂层刀片的后刀面磨损快速增加不同,金刚石涂层刀片的后刀面磨损变化较慢。在加工初期几乎看不出金刚石涂层刀片的磨损痕迹。加工10min后,涂层刀片开始出现涂层的轻微剥落,但磨损变化速度很小。加工35min后出现较大涂层剥落,磨损加快。因此涂层刀具的寿命可达未涂层刀具的5倍以上(如图3-13所示)。

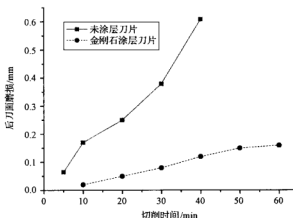


图 3-13 两种刀片的后刀面磨损量变化

### 3.2.2.3 低粗糙度金刚石薄膜涂层刀具的制备及性能表征

#### 1. 实验方法

衬底为经过预处理的硬质合金 YG6(WC-6%Co)刀片,表面经过抛光处理,光洁度较高,在放入沉积设备前用丙酮超声清洗并涂覆黏结促进剂吹干。热丝和衬底间的距离为 6.5mm。反应物质为丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ )和氢气( $\text{H}_2$ ),丙酮由氢气带出。沉积参数如表 3-3 所示。

表 3-3 热丝法制备金刚石薄膜的典型参数

沉积参数	金刚石薄膜沉积条件
沉积时间/h	2~3
体积比(丙酮/氢气/氩气)/%	80/20/0
气压/kPa	4.667
衬底温度/℃	850~950
热丝温度/℃	2300
偏流/A	2~3



## 2. 衬底预处理及检测分析

采用 YG6 光滑表面硬质合金刀片作为衬底材料,衬底材料表面经过抛光处理,表面粗糙度  $R_a = 0.08 \sim 0.11 \mu\text{m}$ 。本节采用不同的表面无损预处理方法,其衬底预处理的方法及试验参数见表 3-4。

表 3-4 衬底预处理试验参数

试样编码	衬底材料	预处理方法
试样 A	94%WC-6%Co	未处理
试样 B	94%WC-6%Co	酸洗 5min, W1+W5+W10 金刚石粉研磨 20min
试样 C	94%WC-6%Co	渗硼剂为 71% $\text{B}_4\text{C}$ + 14% $\text{KBF}_4$ + 15% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 渗硼时间 6h; 渗硼温度 $950^\circ\text{C}$
试样 D	94%WC-6%Co	渗硼剂为 71% $\text{B}_4\text{C}$ + 14% $\text{KBF}_4$ + 5% $\text{La}_2\text{O}_3$ + 10% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 渗硼时间 6h; 渗硼温度 $950^\circ\text{C}$
试样 E	94%WC-6%Co	甲醇超声清洗 20min+丙酮超声清洗 5min

经过不同预处理后的衬底表面形貌 SEM 照片如图 3-14 所示。图 3-14(A)为原始 YG6 硬质合金的表面形貌,其表面光滑,无明显凹陷和凸起;衬底的酸洗粗化处理是用稀硝酸腐蚀 5min,以腐蚀去除衬底表面的 Co,用  $10 \mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  砂纸打磨粗化后,用粒度为 W1、W5、W10 的金刚石粉末以 1:1:1 的比例进行混合,研磨衬底表面约 20min 后用丙酮浴超声清洗,目的是提高金刚石的成核密度,增加金刚石薄膜的附着力。图 3-14(B)是试样 B 在酸洗粗化后的表面形貌,表面出现了均匀的微细凹凸不平,WC 颗粒显露明显;试样 C 和试样 D 进行了渗硼预处理,渗硼预处理采用了固体渗硼法,图 3-14(C)和图 3-14(D)分别是试样 C 和试样 D 渗硼后的表面形貌,可以看到试样 C 因为渗硼较深的缘故,衬底颜色发暗,有孔洞;试样 D 渗硼后的表面孔洞较少,颗粒细小,渗硼层连续。图 3-14(E)为经过甲醇预处理后试样 E 的表面形貌,从照片上可以看出表面光洁度很高,空洞很少,相对于其他预处理方法,其表面的损坏程度最小。

对预处理后的衬底做 EDX 成分分析。如图 3-15 所示。从 EDX 分析图中可以看出几种预处理方法均能够有效地去除衬底表面的 Co。这几种预处理方法均能够将原始试样表面 6% 的 Co 去除掉,其中试样 E 表面的 Co 含量最少,说明甲醇预处理能够最大程度的去除衬底表面的 Co。由于 Co 在金刚石沉积过程中具有催石墨化作用,其含量的降低能够促进金刚石薄膜的成核

和生长以及提高薄膜与衬底之间的附着力。

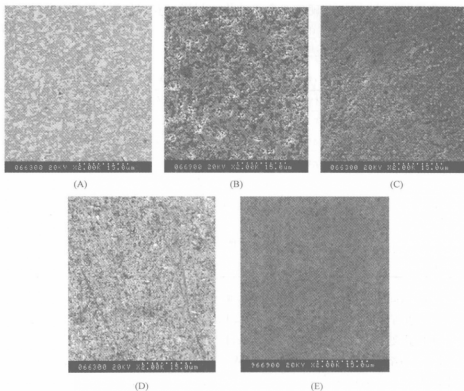
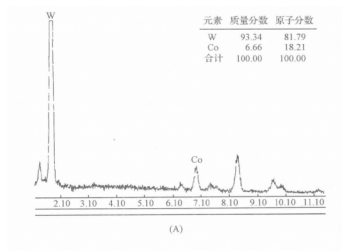
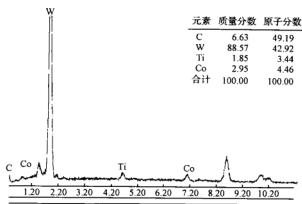
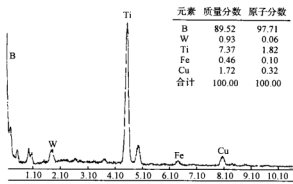


图 3-14 不同预处理后衬底表面形貌 SEM 图

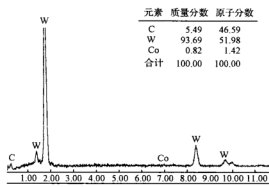




(B)



(C)



(D)

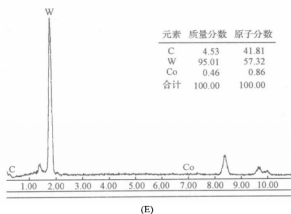


图 3-15 不同预处理后衬底表面 EDX 成分分析图

对预处理后的试样表面进行粗糙度的检测,粗糙度检测见图 3-16 所示。从粗糙度柱状图中发现甲醇预处理后的衬底表面粗糙度最低,衬底表面原有的光洁度受损坏的程度最小,仅提高了 15.6%,该种预处理方法既能够有效去除衬底表面的 Co,又能够最大限度地保证衬底表面的光洁度。渗硼预处理方法对于衬底表面的粗糙度的提高相对较低,但是粗糙度要高于甲醇预处理后的试样,表面粗糙度提高了 75.9%,表面粗糙度的提高将有助于提高涂层与衬底之间的附着力。

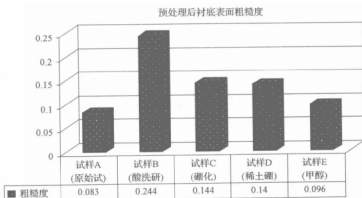


图 3-16 不同预处理后衬底表面粗糙度柱状图

为了探讨渗硼预处理方法的作用机理,对渗硼预处理后的衬底表面成分进行 XRD 分析,如图 3-17 所示。图 3-17(A)是试样 A 即原始光滑硬质合金

的 XRD 图,试样 B 在酸洗研磨后的 XRD 曲线和原始试样的相同,主要是由于酸洗研磨并未在衬底表面发生化学反应。图 3-17(B)和图 3-17(C)分别是试样 C 和试样 D 渗硼后的 XRD 图。从图 3-17(B)和图 3-17(C)观察发现经过渗硼预处理后出现了  $W_2CoB_2$  的波峰,同时 WC 波峰有所减弱。在渗硼过程中,参与渗硼反应的供硼剂是碳化硼( $B_4C$ ),活化剂是氟硼酸钾( $KBF_4$ ),碳酸钠( $Na_2CO_3$ )。在渗硼开始加热时,供硼剂和活化剂反应生成活性 B 原子,反应如(3-4)式所示:

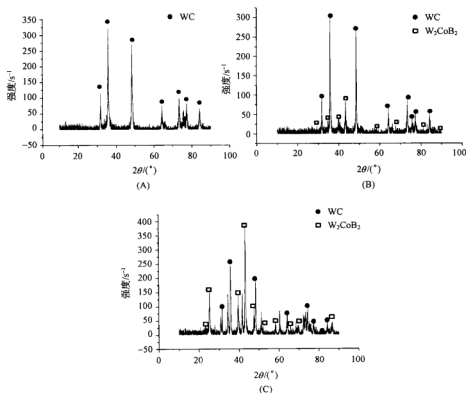
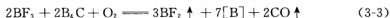


图 3-17 衬底预处理后的 XRD 能谱图

其中  $BF_2$  为不稳定气体,经分解析出硼原子而形成稳定的  $BF_3$  气体,反应如

(3-5)式所示:



在(3-5)式得到的  $\text{BF}_3$  又可以和  $\text{B}_4\text{C}$  发生反应,产生活性硼原子,这样周而复始,最后消耗完供硼剂  $\text{B}_4\text{C}$ 。反应所生成的活性硼原子会吸附到硬质合金的表面和  $\text{Co}$  及  $\text{WC}$  发生反应,形成  $\text{W}_2\text{CoB}_2$  等化合物。反应如式(3-6)所示:



由于  $[\text{B}]$  原子的不断产生,与从衬底内部扩散到表面的  $\text{Co}$  形成了稳定的化合物,从而消除了  $\text{Co}$  在金刚石沉积过程中的不利影响,而且形成的渗硼层也可以有效地阻碍内部的  $\text{Co}$  扩散到表面,同时作为硬质合金主体的  $\text{WC}$  在渗硼层中同样存在,这就保证了衬底的连续性,也就不存在其他施加过渡层和衬底之间附着力的问题。试样 B 因为只是经过了酸洗研磨粗化,表面成分基本没有发生变化;试样 C 中  $\text{WC}$  和  $\text{W}_2\text{CoB}_2$  的质量百分比分别为 68.5% 和 31.5%;试样 D 中  $\text{WC}$  和  $\text{W}_2\text{CoB}_2$  的质量百分比分别为 65% 和 35%。试样 D 中表面含硼量高于试样 C 的主要原因是添加了稀土,稀土在渗硼过程中具有明显的催渗作用,即有更多的  $\text{Co}$  在衬底表面形成了化合物,从而形成致密的渗硼层。

为了研究渗硼层的深度,研究稀土元素对于渗硼的作用,采用显微硬度研究了渗硼后试样截面上的硬度变化情况。显微硬度变化曲线如图 3-18 所示。从图中曲线可以清晰地看出渗硼后硬质合金表层的硬度发生了明显的变化,

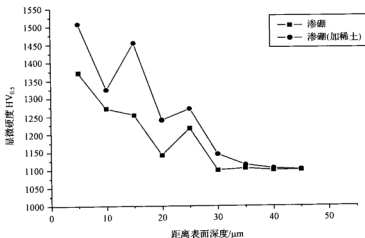


图 3-18 渗硼预处理后衬底截面显微硬度曲线图

硬质合金本身的硬度为  $1100\text{HV}_{0.5}$ , 而经过渗硼处理之后, 表面的硬度分别达到了  $1500\text{HV}_{0.5}$  和  $1375\text{HV}_{0.5}$ , 表层硬度分别提高了 36% 和 25%。可见稀土元素的添加有助于渗硼硬度的提高。而对于渗硼的深度, 未添加稀土元素的试样 C 的渗硼深度大约为  $35\mu\text{m}$ , 而添加稀土进行渗硼预处理的试样 D 的深度明显大于试样 C, 其深度达到了  $45\mu\text{m}$ 。从显微硬度的曲线图中可以更加直观的解释渗硼与稀土渗硼的作用, 曲线反映的情况也和 XRD 曲线中反映的事实相同。

### 3. 实验结果及分析

#### (1) 金刚石薄膜表面形貌及附着力分析

衬底经过预处理之后, 在衬底表面进行了微米金刚石薄膜沉积。CVD 金刚石薄膜的表面形貌 SEM 图如图 3-19 所示, A 试样未经过任何预处理, 表面形核很少, 未形成连续的金刚石薄膜。图 A、图 B、图 C 和图 D 分别对应试样 B、C、D 和 E 经过衬底预处理后沉积金刚石薄膜的表面形貌 SEM 图。从图中可以看出, B 试样经过酸洗粗化, 金刚石薄膜晶粒粗大连续, 晶形清晰, 晶形发育良好, 呈现出典型的  $\langle 111 \rangle$  晶面, 四面体结构, 表面比较粗糙; C 试样采用渗硼预处理后沉积的金刚石薄膜的表面形貌, 呈现出球状的金刚石膜, 成簇状分布, 薄膜覆盖有孔洞; 稀土渗硼预处理后的 D 试样表面金刚石颗粒呈球状晶形, 表面均匀连续, 成核密度高且表面粗糙度小; 可见在渗硼时由于稀土的催化作用, 使得表面形成  $\text{W}_2\text{CoB}_2$  的含量较高, 有效地阻挡了 Co 的渗出, 形成了较细晶粒的金刚石薄膜。甲醇预处理的 E 试样, 由于甲醇预处理后的衬底表面光滑, 因而对于金刚石的颗粒起到了一定的细化作用, 可以看到金刚石颗粒细小, 分布均匀。衬底预处理后衬底表面越粗糙, 越容易形成较大的金刚石颗粒, 因此如果要降低金刚石薄膜表面的粗糙度, 获得光滑的金刚石薄膜, 就应当减小衬底表面预处理时的粗糙度, 这样既能够有效地避免衬底表面粗糙形貌在金刚石薄膜上的复映, 又有利于形成较小的金刚石颗粒。

采用洛氏压痕法对沉积的金刚石薄膜进行附着力评价, 图 3-20 为在相同载荷 1000N 作用下的压痕照片。从图中可以看出图 3-20(A) 中试样 1 由于未经过预处理, 金刚石薄膜附着力极差, 薄膜大片脱落; 图 3-20(B) 中的试样 2 经过酸洗粗化, 压痕周围无明显的发散性裂纹, 但是压痕周围薄膜脱落的区域直径较大; 图 3-20(C) 中的试样 3 压痕周围有部分发散性裂纹, 周围薄膜部分破碎, 其附着力较差; 图 3-20(D) 中试样 4 的压痕周围薄膜脱落区域明显小于试样 2 压痕周围的脱落区域, 发散裂纹很少, 其附着力比试样 2 的附着力有所提高, 优于试样 3 的附着力。可见由于试样 4 中添加了稀土, 稀土具有催化作

用,衬底渗硼较深,缓解了一部分表面应力,使得附着力增强,有利于金刚石薄膜的沉积和附着力的提高。因而可以得出,采用渗硼预处理方法,渗硼剂中添加稀土的试样4的附着力要优于酸洗研磨后试样2的附着力,在保证附着力的前提下,通过渗硼预处理得到了表面光滑的金刚石薄膜。

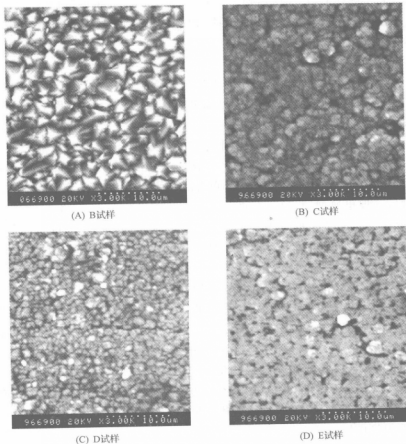


图 3-19 不同预处理衬底沉积后 CVD 金刚石薄膜表面 SEM 图

## (2) 切削试验分析

应用金刚石涂层试样刀片进行车削加工试验研究,检测刀具后刀面磨损量,本次试验切削材料为 SiC 颗粒增强铝基复合材料(SiC-15%),车床型号为 CA6140,切削参数:切削速度  $V_c = 240\text{m/min}$ ;切削深度  $a_p = 0.2\text{mm}$ ;进给量  $f = 0.135\text{mm/r}$ 。试验结果如图 3-21 所示。由图可见,金刚石涂层硬质合金



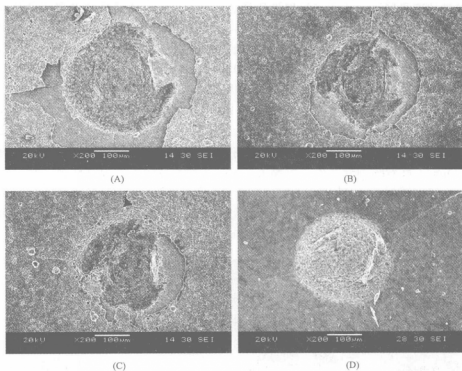


图 3-20 金刚石薄膜压痕 SEM 图(临界载荷 1000N)

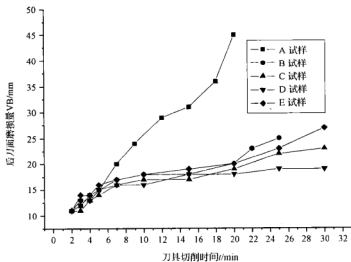


图 3-21 不同预处理工艺金刚石薄膜涂层刀具后刀面磨损曲线

刀具的磨损量远远小于未涂层硬质合金刀具。采用酸洗研磨预处理的刀具寿命要高于其他几种预处理方法的刀具,主要原因是酸洗研磨预处理的薄膜附着能力要优于其他方法,而采用渗硼预处理方法制备的金刚石薄膜涂层刀具磨损量与甲醇预处理的刀具寿命相当。其中采用添加稀土进行渗硼预处理后沉积制备的金刚石薄膜刀具切削性能最优,刀具寿命显著提高。

由刀具后刀面磨损图片图 3-22 可以看出,采用渗硼预处理和甲醇预处理的金刚石薄膜涂层刀具在切削开始即发生了薄膜剥离,而采用酸洗研磨的 B 试样在切削过程中未出现薄膜剥离现象,切削 30min,后刀面磨损仅为  $180\mu\text{m}$ 。虽然渗硼预处理和甲醇预处理的金刚石薄膜涂层刀具在初期磨合时发生了薄膜脱落,但随着切削时间的增加,进入平稳期之后,其优良的切削性能显现出来。切削过程中发现甲醇预处理和稀土渗硼预处理的金刚石薄膜涂层刀具的积屑瘤很少,而未涂层刀片和酸洗研磨预处理金刚石涂层刀片的积

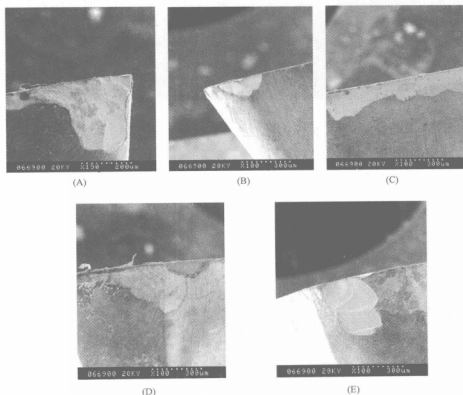


图 3-22 不同预处理工艺金刚石薄膜涂层刀具后刀面磨损图片

屑瘤较多。原因主要是由于甲醇预处理和稀土渗硼预处理方法未损伤原有衬底表面的光洁度,沉积得到的金刚石薄膜粗糙度要小于酸洗研磨预处理后获得的金刚石薄膜。D 试样和 E 试样的加工表面粗糙度也有明显改善。因而采用对衬底表面光洁度损伤较小的预处理方法,能够有效地改善切削过程,提高加工表面的光洁度。

### 3.2.2.4 高性能 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的制备及性能表征

#### 1. 微波氢等离子体刻蚀脱碳预处理

从金刚石薄膜涂层刀具产业化的角度考虑,在常用的酸洗去钴预处理基础上,研究了氢微波等离子体刻蚀脱碳处理对 WC-Co 硬质合金衬底表面结构和成分的影响,进一步探讨了该项预处理技术对所沉积金刚石薄膜的附着力、表面形貌、薄膜质量以及表面粗糙度的影响,并通过对难加工材料切削试验,研究了所制备的金刚石薄膜涂层刀具的切削性能,以期对金刚石薄膜涂层刀具的制备开发出一种实用的表面预处理方法。

#### (1) 实验方法

刀具衬底材料为硬质合金 YG6,用稀盐酸浸泡以去除表层的钴,再用金刚石研磨膏研磨衬底表面,随后在微波 CVD 设备中对衬底表面进行氢等离子体刻蚀脱碳处理,最后用含金刚石粉末的乙醇悬浮液超声处理后置入反应室。成膜设备为电子增强的热丝 CVD 装置(EACVD),反应气体采用丙酮和氢气,丙酮的体积比为 1%~3%,反应压力为 2~8kPa,热灯丝为钨丝,温度约为 2200℃,偏流为 0.1~0.3A/cm<sup>2</sup>,衬底表面温度为 700~850℃,灯丝与衬底距离 5mm,沉积时间 5h,涂层厚度 10~15μm。

氢等离子体刻蚀处理后的衬底用 3°的 X 射线掠衍射进行表面物相分析。用扫描电子显微镜(S-2150)检测金刚石膜表面形貌和刀具磨损形态。涂层附着力采用表面洛氏硬度计(120°圆锥形金刚石压头,负荷 15-150kgf)测量。用 DEKTEK II 表面台阶仪测量金刚石膜表面粗糙度,扫描速度 50μm/s,扫描距离 600μm。应用激光拉曼光谱仪(SPEX14-03)对金刚石薄膜的成分、质量进行分析。为强化试验条件,工件采用 SiCP/Al 复合材料,以加速试验进程。切削实验采用金刚石涂层刀片(正三角形,前角 10°,后角 5°,刀尖圆角半径 1mm),工件材料为 SiC 颗粒增强铝基复合材料(15vol%SiC,14μm),CA6140 车床,切削速度 150m/min,进给量 0.08mm/r,切深 0.05mm。用工具显微镜测量刀具后刀面磨损量 VB(mm)。Talysurf6 表面粗糙度测量仪测量切削工件表面粗糙度。

## (2) 实验结果与分析

## 1) 微波等离子刻蚀处理对衬底表面的影响

影响氢等离子刻蚀处理效果的主要因素是微波功率和刻蚀时间,图 3-23 分别表示未经刻蚀处理和经不同工艺参数刻蚀脱碳处理后,WC-Co 硬质合金衬底表面的  $3^{\circ}\text{X}$  射线掠衍射谱,由图 3-23(A)可见,酸洗研磨后未刻蚀的衬底表面在衍射角  $30^{\circ}\sim 60^{\circ}$  范围内只出现了 WC 的衍射峰,此时衬底表面的颜色较深。由图 3-23(B)~(D)可见,衬底经微波氢等离子刻蚀脱碳处理后,除了 WC 的衍射峰外,还出现了 W 的衍射峰,表明氢气刻蚀脱碳使衬底表面的 WC 还原 W,此时衬底表面的颜色发白较浅。并且随着微波功率和氢等离子刻蚀脱碳时间的增加,衬底表面 W 峰增强,表明 WC 脱碳还原成 W 相增加,而 WC 相强度相对减弱。由此可见,在微波等离子体脱碳刻蚀过程中,在较高的衬底表面温度下,活性氢离子对衬底表面的轰击,碳与氢发生反应形成易挥发性物质(如  $\text{CH}_4$ ),使衬底表面的 WC 相不断被分解脱碳还原成 W,并且随着微波功率和刻蚀脱碳时间的增加,微波等离子刻蚀脱碳处理效果更加显著。

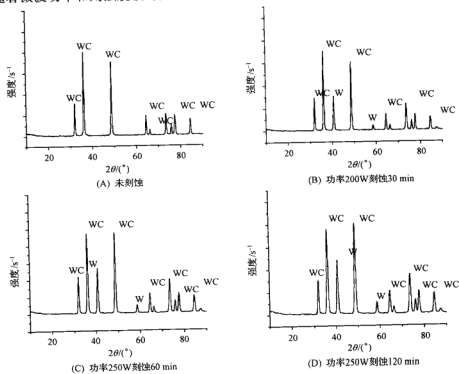
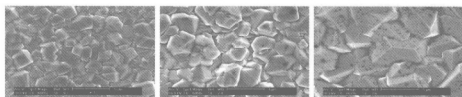


图 3-23 微波等离子刻蚀脱碳预处理后衬底表面 XRD 图

## 2) 微波等离子刻蚀处理对金刚石薄膜的影响

图 3-24(A)~(C)分别为对应于 3-23(B)~(D)预处理硬质合金衬底上沉积金刚石薄膜表面形貌,由图可见,金刚石薄膜颗粒连续致密,晶形清晰,四方形的 $\langle 100 \rangle$ 面和三角形的 $\langle 111 \rangle$ 面混合呈现。由于衬底表面脱碳还原的 W 相在沉积初期的形核阶段,会与气氛中的碳结合形成 WC,消耗了气氛中部分的碳,从而使参与金刚石初期形核的碳量减少,导致形核率一定程度的降低,因而随着微波功率和刻蚀脱碳时间增加,衬底表面的 W 相越多,在初期消耗的碳也增多,参加形核的碳相对减少得愈多,从而导致金刚石晶核在随后的生长过程中获得更充分的成长,最后所沉积的金刚石薄膜晶粒变大,由图 3-24(A)~(C)可见生长的金刚石晶粒逐渐变大。因此,对于微波等离子刻蚀脱碳预处理的硬质合金衬底表面需经金刚石微粉超声处理后再进行金刚石薄膜的沉积,以尽可能保证沉积初期金刚石成核密度。



(A) 未刻蚀

(B) 刻蚀15min

(C) 刻蚀1h

图 3-24 等离子刻蚀处理衬底沉积金刚石薄膜表面形貌

图 3-25 为图 3-4(A)~(C)衬底沉积的金刚石薄膜拉曼谱图,由图可见,  $1332\text{cm}^{-1}$ 附近的金刚石特征峰很尖锐,而  $1550\text{cm}^{-1}$ 附近的类金刚石峰较弱,表明涂层的质量较好,金刚石成分占绝对优势,因此,采用等离子刻蚀脱碳还原处理对金刚石薄膜的质量无显著影响。

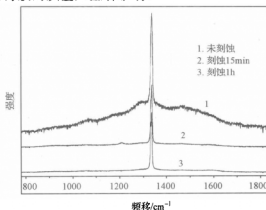


图 3-25 等离子刻蚀处理衬底沉积金刚石薄膜拉曼谱

### 3) 微波等离子刻蚀处理对金刚石薄膜附着力的影响

采用压痕法对图 3-24 沉积的金刚石涂层附着力进行评估,图 3-26 为相同载荷 100kg 压头作用下金刚石薄膜压痕后 SEM 形貌,由图可见,在未经刻蚀脱碳处理硬质合金衬底上沉积的金刚石薄膜,在压头作用下已使压痕及周围薄膜已大量破碎(图 3-26(A)),而对于经过刻蚀脱碳处理衬底上沉积的金刚石薄膜,压痕平整,周围薄膜几乎看不出明显发散裂纹,薄膜无脱落现象,表明涂层附着力良好(图 3-26(B)、(C));而且随着微波功率和刻蚀脱碳时间的增加,对应预处理衬底上沉积的金刚石薄膜压痕半径越小,薄膜附着强度越高。

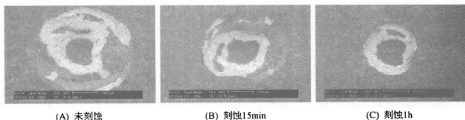


图 3-26 金刚石涂层压痕 SEM 形貌对比

造成上述变化的主要原因可以解释为:微波氢等离子刻蚀处理可使硬质合金表层脱碳,原始尺寸较大的 WC 颗粒分解变成 W,并发生再结晶细化,还原成细小而致密的金属钨。而在金刚石薄膜沉积的初期,细化了的再结晶 W 又再次碳化,形成新的比原始 WC 晶粒小得多的 WC 晶粒,这样气氛中的碳与衬底表面金属钨产生化学键合生成细小的 WC,在金刚石和衬底之间形成自然过渡层,既可有效地阻挡金刚石生长过程中深层钴向表面的扩散,又可使金刚石晶粒嵌入到这些细小的 WC 晶界之中,增大了金刚石和衬底间的接触面积,使薄膜和衬底之间产生“钉扎效应”,从而提高金刚石薄膜与衬底之间的附着力。

### 4) 微波等离子刻蚀处理对涂层刀具切削性能的影响

应用金刚石涂层刀片进行强化车削加工实验研究,检测刀具后刀面磨损量(VB),实验结果如图 3-27 所示。由图可见,金刚石涂层硬质合金刀具的磨损量远远小于未涂层硬质合金刀具,经氢等离子体刻蚀处理的刀具的磨损量又明显低于未处理的刀具,可见由于金刚石薄膜附着力的提高,采用微波氢等离子刻蚀脱碳还原衬底预处理方法,所制备的金刚石薄膜涂层刀具,切削性能优越,刀具磨损减小,刀具寿命明显提高,并且随着微波功率和刻蚀脱碳时间

的增加,涂层刀具切削性能得到进一步改善。图 3-28 为图 3-24 中的(A)~(C)预处理条件下沉积的涂层刀具后刀面上金刚石薄膜磨损剥落情况。由图可见,金刚石薄膜没有发生明显的脱落,磨损主要是由 SiC 颗粒对金刚石薄膜表面的连续摩擦和冲击造成的磨粒磨损。未脱碳处理制备的金刚石薄膜涂层刀具,在切削 8min 后,后刀面磨损量(VB)已达  $560\mu\text{m}$ ,而微波功率 250W 和刻蚀脱碳时间 1h 预处理条件下制备的涂层刀具在切削 15min 后,后刀面磨损量(VB)仅为  $130\mu\text{m}$ ,刀具耐用度显著提高。

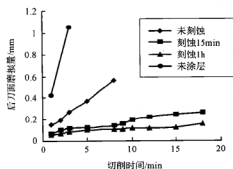


图 3-27 金刚石薄膜涂层刀具后刀面切削磨损曲线对比

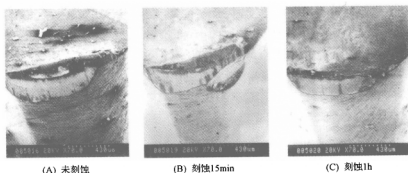


图 3-28 涂层刀具后刀面磨损 SEM 形貌图对比

由于在氢等离子体刻蚀脱碳过程中,产生了大量的细小的 W 晶粒,在金刚石沉膜初期,W 又再次碳化形成细小的 WC 层,生长其上的金刚石晶粒与 WC 层表面相互嵌合,有利于改善金刚石薄膜表面的微观粗糙度。表 3-5 为图 3-24(A)~(C)衬底沉积的金刚石薄膜表面粗糙度。由表可得,采用微波氢

等离子刻蚀处理衬底,沉积的金刚石薄膜表面粗糙度明显降低,有利于减小刀具表面摩擦系数和刀具磨损,改善涂层刀具的切削性能。

表 3-5 金刚石薄膜刀具表面粗糙度对比

表面粗糙度/ $\mu\text{m}$	未刻蚀	功率 200W; 刻蚀 15min	功率 250W; 刻蚀 60min
$R_a$	0.2829	0.2271	0.2100
$R_{\text{max}}$	0.4508	0.3391	0.2464

## 2. 添加黏结促进剂对附着力的影响

虽然采用酸洗研磨等预处理方法能有效去除 WC-Co 硬质合金衬底表面的 Co,但在 CVD 沉积过程中,由于衬底温度较高(约  $800^{\circ}\text{C}$ ),金属 Co 可以从衬底内部向表面及涂层中热扩散,从而降低了涂层的质量和与衬底的附着力。因此本节提出了在衬底表面添加适量的黏结促进剂来提高涂层附着力的新工艺,该促进剂在高温下容易与钴先行反应生成稳定、致密的化合物,既阻止了在高温下衬底内部的钴向表面的扩散,又抑制了钴的催化石墨化作用,从而有效地提高了涂层的附着力。

表 3-6 比较了 CVD 工艺中添加黏结促进剂对附着力的影响,三种 YG6 试样的衬底都经过盐酸处理,金刚石粉末研磨和超声清洗,涂层厚度均约  $10\mu\text{m}$ ,采用压痕法对试样涂层的附着力进行了测定。从表 3-6 可看出,添加适量的黏结促进剂可以大幅度提高涂层的附着力。由此可见,在 CVD 沉积过程中添加适量黏结促进剂以压制金属钴的催化石墨化作用,可以在硬质合金衬底上得到高附着力的金刚石薄膜涂层刀具。

表 3-6 添加黏结促进剂对附着力的影响

试样号	CVD 工艺	涂层破碎时的极限负荷/kg
1	直接在试样表面添加适量黏结促进剂	150
2	在试样周围基台上添加黏结促进剂	120
3	不添加黏结促进剂	60

## 3. 改善金刚石薄膜涂层刀具性能的 CVD 新工艺

在保证金刚石薄膜质量和附着力前提条件下,金刚石薄膜涂层刀具表面粗糙度就成为影响切削性能和保证加工精度的关键因素。用热丝 CVD 法,以丙酮和氢气为碳源,在 WC-Co 硬质合金衬底上沉积金刚石薄膜,在分析了工艺条件对金刚石薄膜性能影响的基础上,提出了降低金刚石薄膜表面粗糙度的分阶段变参数控制 CVD 新方法,并研究了新工艺对金刚石薄膜质量和



形貌、薄膜与衬底间的附着力、刀具的耐用度及切削性能的影响。

### (1) 工艺方法

在热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的制备工艺过程中,沉积工艺条件如碳源浓度、反应压力等参数对金刚石薄膜质量和形貌、薄膜与衬底间的附着力以及薄膜表面的粗糙度有显著影响。晶粒粗壮、发育良好的 $\langle 111 \rangle$ 方向为主的金刚石膜具有较好的附着强度和耐磨性,但表面较粗糙;晶粒较小、结晶性较差的 $\langle 100 \rangle$ 方向为主的金刚石多晶膜耐磨性稍差,但表面较光滑。因此,本试验在分析碳源浓度、反应压力等工艺参数对 CVD 金刚石薄膜性能影响的基础上,提出了降低金刚石薄膜表面粗糙度的分阶段变参数控制 CVD 方法,即通过控制 CVD 涂层工艺参数,在生长初期和中期生长以结晶良好的 $\langle 111 \rangle$ 取向的金刚石薄膜为主,而在生长后期转为生长结晶度较差的 $\langle 100 \rangle$ 取向的金刚石薄膜,既可较明显地减小金刚石薄膜表面粗糙度,又可保证金刚石薄膜的附着力和刀具的切削性能。具体采用以下四种工艺比较方案:

A 工艺(常规工艺):沉积时间 5h,丙酮浓度 1%,反应压力 40Torr\*。

B 工艺:在 1%丙酮浓度条件下沉积 3h,后期碳源浓度升高到 2%再沉积 2h,其他工艺条件同正常工艺。

C 工艺:在反应压力 40Torr 条件下沉积 4h,后期反应压力降低到 10Torr 再沉积 1h,其他工艺条件同正常工艺。

D 工艺:在 1%丙酮浓度、反应压力 40Torr 条件下沉积 3h,后期碳源浓度升高到 2%,反应压力降低到 10 Torr 再沉积 1h,其他工艺条件同正常工艺。

### (2) 试验结果和讨论

#### 1) 涂层表面形貌

图 3-29 为不同工艺条件下沉积的刀片试件金刚石薄膜表面形貌。由图可见,采用常规工艺(图(A))沉积的金刚石薄膜,颗粒连续致密,晶形清晰,并以三角形的 $\langle 111 \rangle$ 面为主。采用后期提高碳源浓度工艺(图(B)),金刚石薄膜晶粒很细,晶形不清晰,结晶性已较差。更细致的观察发现该薄膜的每个晶粒是由许多更小的晶粒聚集而成。采用后期降压的工艺(图(C)),金刚石薄膜表面形貌从由以三角形 $\langle 111 \rangle$ 面金刚石晶粒生长为主,转变为以四方形 $\langle 100 \rangle$ 面生长为主;采用后期同时降压和提高碳源浓度的工艺(图(D)),表面形貌也从 $\langle 111 \rangle$ 面金刚石晶粒转变成成为球状金刚石晶粒生长形态,可见,采用合适的

\* 1Torr=1mmHg=1.33322 $\times 10^2$ Pa。

CVD 工艺,在沉积金刚石薄膜过程中调整工艺,初期以适当增加成核密度为主,中期以生长结晶良好的 $\langle 111 \rangle$ 取向金刚石薄膜为主,而后期转为生长结晶度稍差的 $\langle 100 \rangle$ 取向或球状晶形的金刚石膜,可使表面平坦化。

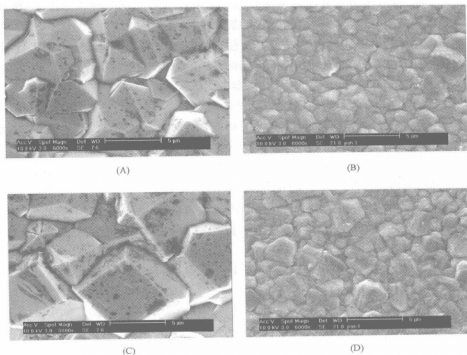


图 3-29 不同的工艺条件下沉积的金刚石薄膜表面形貌

## 2) 涂层表面粗糙度

表 3-7 为不同工艺条件下沉积的金刚石薄膜表面粗糙度,工艺 B 碳源浓度的升高对表面粗糙度的影响最为显著,晶粒很细且表面最光滑。采用后期金刚石薄膜平坦化工艺 C、D 可以使金刚石薄膜表面粗糙度明显降低。

表 3-7 不同工艺条件下沉积的金刚石薄膜刀具表面粗糙度对比

表面粗糙度/ $\mu\text{m}$	A	B	C	D
$R_a$	0.3962	0.1825	0.2271	0.2099
$R_{\text{max}}$	0.4049	0.2517	0.3391	0.2464

### 3) 涂层拉曼谱分析

图 3-30 为不同的工艺条件下沉积的金刚石薄膜拉曼谱图。由图可见,在 A、C、D 工艺沉积的金刚石膜谱图中,  $1332\text{cm}^{-1}$  附近的金刚石特征峰很尖锐,而  $1550\text{cm}^{-1}$  处的类金刚石峰较弱,涂层的质量较好,金刚石成分占绝对优势,表明采用后期降压和提高碳源浓度表面平坦化工艺对涂层的质量影响不大;而采用直接升高碳源浓度的工艺 B,沉积的金刚石薄膜拉曼谱图中除了金刚石峰之外还有石墨峰及弥散类金刚石峰,涂层中包含了石墨和无定型碳,最终影响金刚石薄膜的质量。

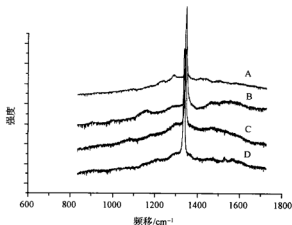


图 3-30 不同工艺条件下沉积的金刚石薄膜拉曼谱图

### 4) 涂层的附着强度

用洛氏硬度压痕法比较了上述四种工艺对金刚石薄膜与衬底之间的附着力的影响,除 B 工艺沉积的金刚石膜附着力稍差外(临界载荷  $100\text{kg}$ ),A、C、D 三种工艺沉积的薄膜临界载荷均为  $150\text{kg}$ ,涂层的附着力没有明显变化。可见与不采用分步沉积工艺相比,并没有显著影响金刚石薄膜的附着力。应用金刚石涂层刀片进行车削加工实验,检测刀具后刀面磨损量(VB),结果如图 3-31 所示。由图可见,采用工艺 B 制备的涂层刀具,虽然刀具薄膜表面粗糙度明显降低,但由于金刚石薄膜的质量较差,最终还是导致金刚石薄膜涂层刀具磨损加快和切削性能有所下降。而采用后期金刚石薄膜平坦化工艺 C、D,既可降低金刚石薄膜表面粗糙度,使刀具表面摩擦系数减小,又可保证涂层质量和附着力,切削性能优越,刀具磨损减小,刀具寿命明显提高,尤其以工

艺 D 效果最为明显。图 3-32 为不同工艺条件下沉积的涂层刀具后刀面上金刚石薄膜磨损剥落情况,由图可见,除工艺 B 制备的涂层刀具金刚石薄膜发生剥落以外,其他涂层刀具金刚石薄膜没有发生明显的脱落,磨损主要是由 SiC 颗粒对金刚石薄膜表面的连续摩擦和冲击造成的磨粒磨损。

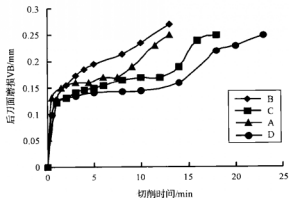


图 3-31 不同工艺条件下沉积的涂层刀具后刀面磨损曲线对比

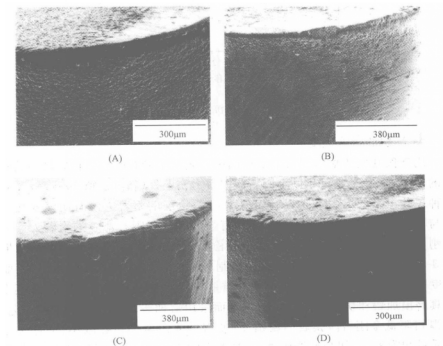


图 3-32 不同的工艺条件下沉积的涂层刀具磨损形态

图 3-33 为用不同工艺条件下沉积的涂层刀具切削试件得到的表面粗糙度  $R_a$  的对比,根据涂层刀具的后刀面磨损试验曲线,分别对应于刀具不同磨损阶段的某个切削时间,测量此刻工件表面粗糙度。由图可得,工艺 B 在刀具正常磨损后期及非正常磨损阶段,由于金刚石薄膜与刀具衬底之间的附着力相对较差,被切削试件表面粗糙度略有增大;而采用分步沉积所制备涂层刀具,由于刀具表面粗糙度降低、摩擦系数减小,被切削试件表面粗糙度下降,尤其以 D 效果最为明显。

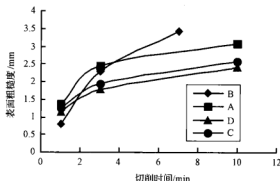


图 3-33 不同工艺条件下沉积的涂层刀具切削试件表面粗糙度对比

### 3.2.3 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层刀片的应用

金刚石薄膜涂层刀具在汽车工业、摩托车工业以及航空航天工业中有着广泛的应用前景。切削对象以与汽车工业有关的活塞为例,选择具有代表性的共晶铝硅合金、过共晶铝硅合金和碳化硅颗粒增强的铝基复合材料。用金刚石涂层薄膜刀具切削含 12%Si 共晶铝合金活塞外圆,可达 1 万件,切削含 22%~24%Si 过共晶铝合金活塞外圆 700 余件。加工含 20vol%SiC 颗粒增强铝基复合材料缸套 3 件以上,刀具无磨损,效果显著,寿命为硬质合金刀具的 5 倍左右。

## 3.3 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸整体式硬质合金刀具的制备及应用

### 3.3.1 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸整体式硬质合金刀具的制备装置

由于目前世界上对于复杂形状刀具的 CVD 涂层还处于初始阶段,没有

统一的成熟的工艺,因此导致对于复杂形状刀具 CVD 金刚石涂层的实验设备的设计和生产不尽相同,没有专门的装置出售。本次实验采用的设备是前面章节中提到的简单平面刀具涂层设备,因为复杂形状刀具的特殊性,决定了对于该装置必须进行改进。

该套设备具有占地小,适合实验室研究;价格便宜,成本低廉;沉积面积大等优点。但是缺点也是显而易见的,最大的问题是涂层不均匀。碳离子团和碳氢离子团的走向与气流的方向一致,如果在制备复杂形状刀具时采用与制备平面刀具相同的设备,必然会导致平行放置的钻头上表面的涂层较厚,而下表面几乎没有涂层生成。如果垂直放置钻头,只会在钻头的刀尖顶部生长上部分金刚石薄膜,不能够达到均匀涂覆的目的。因此,热丝 CVD 沉积装置必须要进行改进,以适应不同尺寸旋转刀具的金刚石薄膜涂覆并保证金刚石薄膜的质量。

在涂层装置的改进上,一共设计了两套方案,两套方案各有利弊,但均可以达到在旋转刀具上涂覆均匀金刚石薄膜的目的。

方案一如图 3-34 所示。改进时主要是针对热丝布置方式以及钻头试样的支架进行了改进。其中热丝采用双排平行布置的方式,热丝两端用高温弹簧拉紧,使其一直处于平直的状态。将钻头放置在一个支架上,该支架的支点位于钻头的尾部,这样不会遮挡到钻头的工作部分,影响涂层的生长。钻头的放置方向与热丝平行,而且恰好位于热丝的中间部分,这样可以保证钻头的周围受热及所处碳源气氛比较均匀。改进的装置优点如下:

① 热丝始终处于平直拉伸的状态,不会出现受热温度过高而弯曲的现象;

② 四根热丝有利于增加碳源的电离程度,增大形核密度;

③ 钻头位于四根热丝的中间,有利于金刚石薄膜的均匀涂覆;

④ 对原有装置无任何硬性改动,在沉积其他类型的工件时只需将支架替换。

但是依然存在着不可忽视的缺点:

① 工件不能够进行旋转,虽然该装置已经可以大幅提高涂层的均匀性,但相对于旋转涂覆得到的涂层依然存在一定的差距,在切削槽内几乎没有金刚石薄膜形成;

② 由于支架原因导致钻头表面与支架接触处没有金刚石薄膜形成。

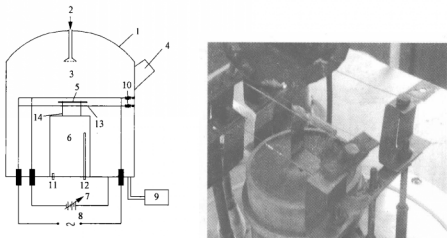


图 3-34 方案一：复杂形状刀具金刚石涂层制备改进装置示意图和实物图

- 1—不锈钢钟罩；2—反应气体入口；3—反应室；4—观察视窗；5—钻头；6—支撑台及冷却装置；  
7—直流偏压电源；8—热丝电源；9—真空及气压控制装置；10—耐高温弹簧；  
11—冷却水入口；12—冷却水出口；13—热丝；14—钻头支架

方案二如图 3-35 所示，本方案中采用了螺旋形热丝，螺旋形热丝能够有效地保证旋转形刀具受热的均匀性，使得钻头表面与热丝之间的距离基本保持一致，使得分布在钻头周围的碳离子团以及氢离子团更加均匀和致密，有利于增大形核密度。在采用这种螺旋形热丝后，钻头可以进行竖直放置，这样可以有效地利用原来装置上的转动功能，使钻头旋转起来，更加有效地保证涂层的均匀性。改进后的装置主要优点为：

- ① 热丝呈螺旋形，保证了与钻头各处距离基本保持一致；
- ② 热丝变形较小，一般变形是由于重力作用下坠，但对于圆柱螺旋丝的整体结构影响不大；
- ③ 钻头位于圆柱螺旋丝的中心处，并且在沉积过程中能够旋转，保证了金刚石薄膜均匀性。

主要缺点是：

- ① 不利于产业化生产，生产效率比较低；
- ② 实验成功率不高，因为热丝中心温度较高，很容易造成衬底温度过高而导致金刚石无法形成。

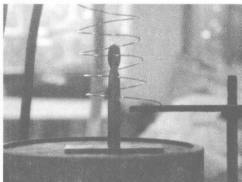
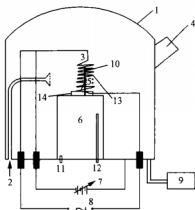


图 3-35 方案二:复杂形状刀具金刚石涂层制备改进装置示意图和实物图

- 1—不锈钢钟罩; 2—反应气体入口; 3—反应室; 4—观察视窗; 5—钻头; 6—支撑台及冷却装置;  
7—直流偏压电源; 8—热丝电源; 9—真空及气压控制装置; 10—耐高温弹簧;  
11—冷却水入口; 12—冷却水出口; 13—热丝; 14—钻头支架

### 3.3.2 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸整体式硬质合金刀具的制备工艺

#### 3.3.2.1 衬底预处理及实验方法

对于钻头等复杂形状的衬底,由于其结构复杂,故很难进行机械化研磨。而硼化预处理是在  $1000^{\circ}\text{C}$  左右温度环境中进行的,容易使钻头的金相发生脆化。钻头复杂形状刀具尖角较多,容易产生应力集中。因此,对其进行硼化处理将导致钻头的韧性降低,切削性能大幅下降。试验中,我们曾试着用经硼化预处理后进行金刚石薄膜涂层沉积的钻头进行钻削试验,但钻头在钻第一个孔时,即产生断裂。显然硼化预处理不适用于这种复杂形状的刀具。因而,本试验中采用前面所述的两步预处理方法。这种预处理方法既适用于平面刀片,也同样适用于复杂形状的刀具衬底,如整体回转体钻头、铣刀等。利用该方法螺旋槽内不用再进行研磨,省略了大量的劳动量,提高了效率。金刚石薄膜沉积采用第二种螺旋热丝改进方案。采用市售的 YG6 钻头作为衬底,直径为  $3\sim 4\text{mm}$ ,反应气体为丙酮、氢气和氩气。生长常规大颗粒金刚石薄膜涂层刀具时选择参数为:丙酮体积比为  $2\%$ ,反应压力  $2\sim 5\text{kPa}$ ,热灯丝为钨丝,表面温度为  $2200^{\circ}\text{C}$ ,偏流  $3\text{A}$ ,衬底表面温度为  $750\sim 900^{\circ}\text{C}$ ,生长时间为  $3\text{h}$ 。生长细晶粒金刚石薄膜涂层刀具时,首先在刀具上生长微米金刚石涂层,然后通



过引入 Ar, 在其上面生长一层细颗粒的金刚石涂层。丙酮体积比为 1%, Ar 浓度为 66%, 反应压力 2~5kPa, 热灯丝为钽丝, 表面温度为 2100℃, 偏流 0.1~1A, 衬底表面温度为 850℃, 生长时间为 4h。

图 3-36 是钻头螺旋槽内的原始形貌和经过两步法预处理后的表面形貌及 EDS 光谱。从图(A)上可以看出未进行两步法预处理后的螺旋槽内的表面粗糙度为 94.5nm 左右, 而经过两步法预处理后的螺旋槽表面(图(B))变得凹凸不平, 非常粗糙度, 表面粗糙度达到了 366nm 左右, 这些凹凸不平对金刚石晶体生长来说具有很低的形核能, 所以不用再进行研磨就能达到提高形核的目的。

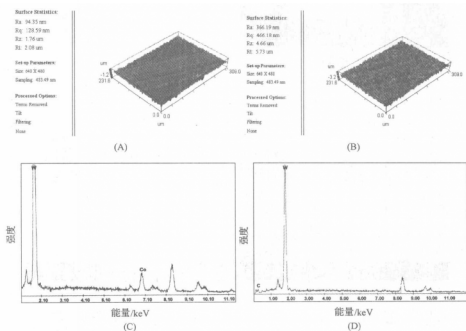


图 3-36 钻头预处理后螺旋槽内的 SEM 照片及 EDS 光谱图

图 3-36(C)、(D)分别表示的是两步法预处理前后的螺旋槽表层的成分分析光谱。从图(C)可以看出, 钴相成分占 6%左右, 而从光谱(D)图可以看出, 钴的成分峰值消失, 钴的含量从原来的 6%降低到 0.4%左右。这能够很大程度提高金刚石涂层与衬底之间的附着强度。

### 3.3.2.2 微米金刚石涂层钻头质量分析

图 3-37 为钻头涂层前后的形貌对比图。从图(B)可以看出,钻头前端切削刃部分均匀涂覆上了一层金刚石。

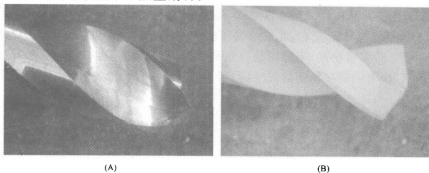


图 3-37 钻头涂层前后的整体形貌

图 3-38 为  $\phi 3\text{mm}$  钻头经过两步法处理后在常规沉积参数下得到的金刚石涂层形貌。图(A)为切削刃部分,图(B)为前刀面,图(C)为后刀面,图(D)

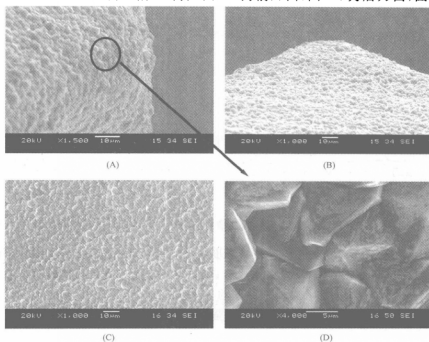


图 3-38 钻头不同部位金刚石涂层 SEM 形貌

为切削刃部分的局部放大图。

从图中可以看出,金刚石涂层能够完全覆盖整个钻头的前端。而且颗粒大小均匀,并且非常粗大,以 $\langle 111 \rangle$ 面为主。平均颗粒大小尺寸约为  $6\mu\text{m}$ 。这主要是由于钻头在沉积过程中,处于旋转运动,而且整个钻头前端完全处于热丝的包围之内,螺旋槽内可以有气流通过,所以质量完好。

图 3-39 为钻头螺旋槽内的拉曼光谱。从图中可以看出,在  $1332\text{cm}^{-1}$  处有一个尖锐的金刚石峰,其他地方没有峰值,也同时说明金刚石涂层质量非常纯正,没有无定形碳之类的物质存在。图 3-40 为螺旋槽内的金刚石涂层的表面粗糙度曲线。从曲线可以看出,金刚石涂层表面比较粗糙,表面粗糙度  $R_a$  达到了  $520\text{nm}$ 。

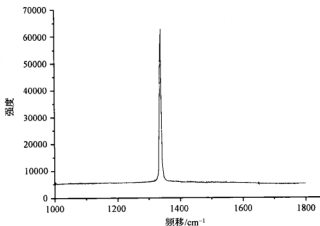


图 3-39 钻头螺旋槽内金刚石涂层拉曼光谱

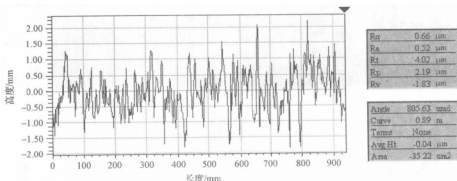


图 3-40 钻头螺旋槽内金刚石涂层表面粗糙度曲线

### 3.3.2.3 超细晶粒金刚石复合涂层钻头质量分析

图 3-41 是  $\phi 3\text{mm}$  钻头经两步法预处理后得到的金刚石复合涂层 SEM 形貌。图(A)是切削刃部分涂层 SEM 形貌；图(B)是前刀面螺旋槽内的涂层 SEM 形貌；图(C)是横刃上涂层 SEM 形貌。图(D)为切削刃部分(A)中局部的场发射电镜形貌。由图 3-41(A) 可见金刚石涂层颗粒细小，表面均匀，从其局部放大图(D)中可以看出，颗粒呈小圆球状，颗粒达到了  $100\text{nm}$  左右。而在图(B)、(D)中可以看出，螺旋槽内和横刃部分出现了团簇，每个团簇中包含许多细小金刚石颗粒，总体表面形貌非常光滑。

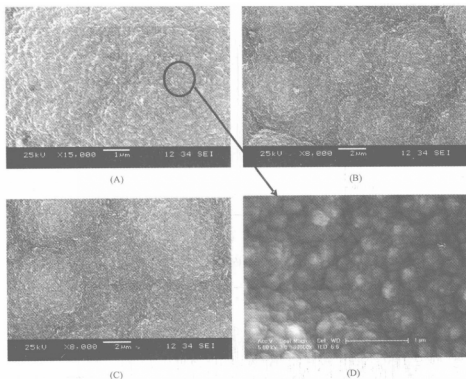


图 3-41 钻头不同部分金刚石涂层 SEM 形貌

图 3-42 所示的为金刚石复合涂层钻头的截面形貌。图(A)~(C)分别表示前刀面、切削刃以及外缘表面的截面。

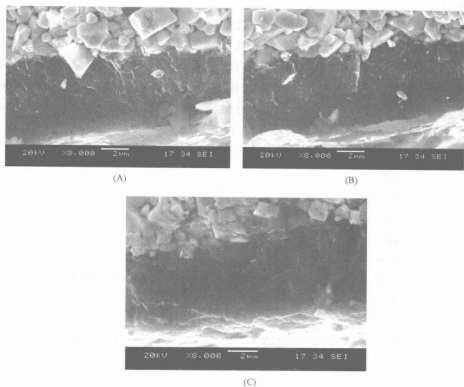


图 3-42 钻头不同部分金刚石涂层 SEM 截面形貌

从图 3-42 中可以明显地看出,金刚石涂层由两部分组成。靠近衬底表面的一层,颜色较深,呈柱状生长,是典型的微米金刚石涂层;在其上面是有一层颜色较亮的金刚石涂层,该涂层是由非常细小的沙砾堆积而成,复合涂层总厚度约为  $8\sim 10\mu\text{m}$ 。该复合涂层既能保证金刚石涂层与衬底之间具有很高的附着强度,又能使表面非常光滑,有利于进行精加工。

### 3.3.3 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸整体式硬质合金刀具的切削性能试验

虽然目前有许多方法检测金刚石薄膜与基体的附着力,由此评价金刚石涂层质量的优劣,但是这些方面多是近似估计,并且金刚石涂层质量与多方面因素均有关系,这些评价方法并不全面。用实际切削加工的试验方法,以刀具寿命来评价涂层质量,符合实际加工需要,在金刚石刀具研制中有相当重要的

作用。

图 3-43 所示为钻头上不同位置处金刚石薄膜的拉曼光谱分析图。在外缘面上由于气流充分,形成的金刚石比较均匀,质量较好,但是在排屑槽内非金刚石的特征峰较多,说明在排屑槽内的金刚石质量不好,主要是由于排屑槽离热丝较远,而且在排屑槽内的气流不畅,导致金刚石质量没有切削刃部分好。金刚石复合涂层钻头前刀面表面粗糙度达到了 220nm 左右,如图 3-44 所示。试验制备的部分钻头样品如图 3-45 所示。

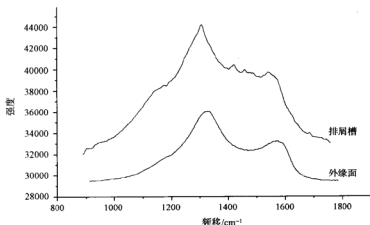


图 3-43 钻头不同位置金刚石薄膜拉曼光谱

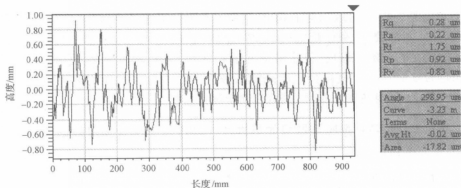


图 3-44 金刚石复合涂层钻头螺旋槽内的表面粗糙度曲线

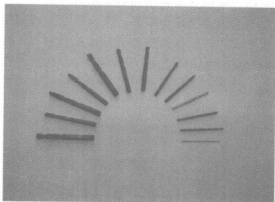


图 3-45 金刚石涂层钻头样品

### 3.3.3.1 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层大尺寸钻头的切削性能

#### 1. 试验方法

麻花钻切削属于半封闭式切削,切削过程中的切削热不易传散,冷却条件差,钻头上集中的热量较多,故切削温度较高。钻头和切屑、孔壁都存在着强烈的摩擦,因此麻花钻的工作条件很差,磨损较快。钻头的磨损直接影响到孔的加工质量、钻头的使用寿命和生产效率的提高。

硬质合金钻头主要的磨损原因是热效应和机械摩擦。加工塑性材料时,随着后面磨损,外缘转点将产生转角磨损;钻削脆性材料(如铸铁)时,外缘转点则呈现掉角磨。在试验中,通过对外缘转角磨损的定性比较来确定磨损量。为强化试验条件,工件采用硬铝材料,以加速试验进程。钻削实验采用金刚石涂层整体硬质合金直柄钻头、细晶粒金刚石复合涂层整体硬质合金钻头、未涂层的硬质合金钻头。工件材料为 SiC 颗粒增强铝基复合材料(15vol% SiC,  $4\mu\text{m}$ ),机床采用 DECKEL MAHO 的 DMU 70V 加工中心。钻削力测量采用 Kistler 测力系统(9272 型,四通道)测量,用工具显微镜测量钻头外缘转角磨损量 VB,刀具失效标准为后刀面磨损,  $\text{VB}=0.2\text{mm}$ 。

#### 2. 试验结果分析

在低速钻削中,细长钻头易发生折断,因此试验中尽量采用了高速钻削。钻削机床为 DECKEL MAHO 的 DMU 70V 加工中心。钻削参数:转速 3000r/min,进给量 0.06mm/r,钻削深度 8mm,盲孔。通过检测钻头磨损量及进给力  $F_x$  和扭矩  $M_x$ ,将实验结果进行比较分析。图 3-46 给出了三种刀具的

磨损量的比较。从图中可以看出超细晶粒金刚石薄膜涂层刀具比微米金刚石涂层钻头和未涂层刀具磨损明显小很多。未涂层钻头磨损快,其在钻第 10 个孔时发生折断。微米金刚石涂层钻头和超细晶粒金刚石复合涂层钻头的切削力一直比较平稳,稳定钻到 40 个孔和 60 个孔,并且在第 5 孔后磨损值几乎为零。涂层钻头在前 5 孔磨损剧烈是由于早期刃上涂层剥落造成的。

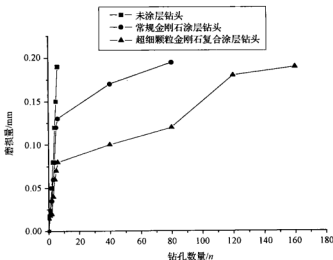


图 3-46  $\phi 3$  钻头外缘转角磨损图

图 3-47 是未涂层与金刚石涂层钻头磨损后 SEM 形貌,其中图(A)是未涂层钻头前刀面,图(B)是后刀面,图(C)是微米金刚石涂层钻头前刀面,图(D)是后刀面。图(E)是超细颗粒金刚石复合涂层钻头前刀面,图(F)是后刀面。由图可见,未涂层钻头的前刀面磨损非常严重,并且有崩刃现象发生,后刀面磨损也非常严重。而对于微米金刚石涂层钻头的前刀面有少量的磨损,有小区域涂层剥落,这与切削过程中钻头与工件材料的连续冲击有关,同时,工件材料中含有硬质点。后刀面上也有小块涂层的剥落,主要原因是由于切削时热量过高以及机械摩擦使得金刚石薄膜涂层的性能下降。由于积屑瘤黏结在前刀面上,在后续的切削过程中脱落时会对金刚石薄膜产生周期性的应力,从而导致金刚石薄膜的脱落;后刀面金刚石薄膜剥落不是很严重,只在刃口的一小段范围内有脱落现象;而超细颗粒金刚石复合涂层的前刀面上看不出有明显的涂层剥落现象,后刀面上几乎没有磨损。主要原因是刀具表面比较光滑,粗糙度低,能够减小切屑与刀具之间的摩擦,而且不容易形成积屑瘤。



两种涂层刀具的横刃上面的少量涂层剥落不是很严重,至于横刃中间出现了崩裂现象,这主要是由于钻削在开始阶段轴向的震动比较大,而金刚石薄膜的耐冲击性能很差,所以导致横刃上金刚石薄膜的脱落。总之,引起金刚石薄膜涂层刀具失效的主要原因是前刀面的金刚石薄膜涂层的剥落。

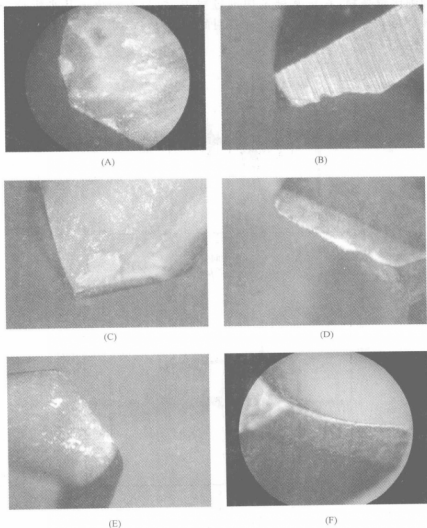
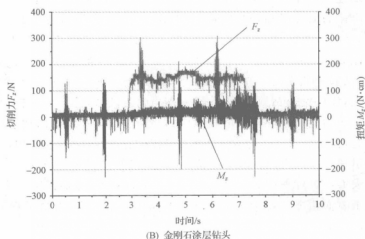
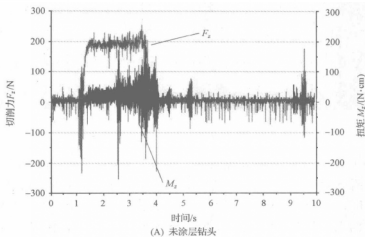
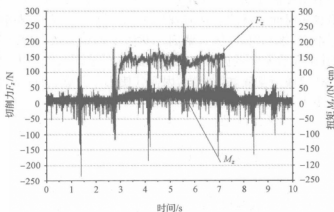


图 3-47 金刚石薄膜涂层钻头的磨损照片

经过测力仪测量并分析,可得出超细晶粒金刚石涂层钻头 and 未涂层钻头的主切削力和扭矩的对比结果。刀具在开始加工时,由于刃口钝化,在钻第一个孔时,未涂层钻头的切削力( $F_z$ )和扭矩( $M_x$ )要比涂层钻头小。但在后续加工过程中,未涂层钻头的切削力和扭矩增加明显,而涂层钻头的切削力和扭矩增加则比较平稳,在正常稳定切削过程中,切削力和扭矩几乎维持不变。图 3-48 是  $\phi 3$  三种钻头钻削第 5 个孔时的钻削力实测图。





(C) 超细晶粒金刚石复合涂层钻头

图 3-48  $\phi 3$  钻头在钻第 5 个孔时的钻削力实测曲线

由图 3-48(A)可见未涂层钻头的主切削力大约为 200N,而由图 3-48(B)、(C)可以看到微米金刚石涂层与超细晶粒金刚石涂层钻头的主切削力分别只有 150N 和 120N 左右,均比未涂层金刚石钻头小很多。其中超细晶粒金刚石复合涂层的主切削力最小,这与其表面粗糙度有关,表面粗糙度越小,切屑与刀具前刀面之间的摩擦力就越小,刀具的磨损也相应减少。

由于金刚石硬度极高,并且表面摩擦系数小,由此使得刃口磨损小,延长钻头寿命,并减小了排屑时切屑与钻头的摩擦力及钻头与被加工孔之间的摩擦力。金刚石涂层钻头在钻削 5 个孔后,主切削力有所增加,是由于薄膜脱落所致,这与试验中的观察一致。此后,未涂层钻头进给力一直呈上升趋势,钻头磨损较大,涂层钻头钻前 10 个孔时钻削力增加较快,之后增加较缓,总体上比未涂层钻头力要小很多。金刚石涂层钻头钻削力增加主要由切削刃上的涂层剥落引起,但是钻头上其他部分涂层仍然起到减少钻削力的作用,所以钻削力增加不迅速。涂层剥落只发生在刃口附近,其他地方未见剥落。

孔的表面粗糙度如图 3-49 所示,从图中可以看出:在加工第 1 个孔时,涂层钻头加工表面粗糙度要比未涂层钻头的高。这是因为:微米金刚石涂层是由基底表面形成的晶核沿柱状成长而成的金刚石多结晶集合体,因而其表面凹凸不平;另外为了增强涂层与基底结合强度而进行的基底表面预处理也容易使得刀刃发生钝化,因而在加工第 1 个孔时,涂层刀具加工表面粗糙度往往比未涂层的要大。但随着加工孔数的增加,涂层钻头的优越性就逐步显露出

来。未涂层刀具虽然能在加工第1个孔时获得粗糙度较低的加工表面,但由于其刃部容易在短时间内就产生粘刀现象,从而导致刃部的早期磨损并引起刀具表面粘屑增多,排屑困难,使其钻削力和扭矩迅速增加,最终使得未涂层刀具在钻第10个孔后便发生折断。而超细晶粒金刚石涂层钻头的薄膜表面光滑、晶粒细密、薄膜与基底黏结牢固,因而其使用寿命更长,加工表面粗糙度比常规涂层钻头小。

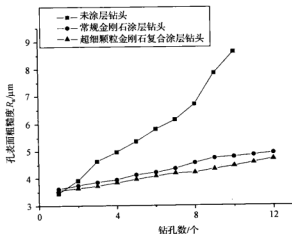


图 3-49 钻削孔表面粗糙度

### 3.3.3.2 金刚石薄膜涂层键槽铣刀的切削性能

键槽铣刀与钻头相似,均为复杂形状刀具,对其进行高质量金刚石涂层比较困难。本节中所用的刀具预处理方法和沉积工艺与上节内容对钻头的预处理方法和沉积工艺相同,这里不再进行详细叙述。

试验条件:加工机床与测试设备与上节所用相同。

铣削参数为:切削速度  $V=38\text{m/min}$ ;进给量  $f=220\text{mm/min}$ ,铣削深度  $a_p=1\text{mm}$ 。铣削宽度  $d=6\text{mm}$ 。

试验所用刀具:微米金刚石涂层  $\phi 6$  双刃键槽铣刀和超细颗粒金刚石复合涂层  $\phi 6$  双刃键槽铣刀。铣削材料:SiC 颗粒增强铝基复合材料(体积分数  $\varphi=20\%$ ,颗粒大小为:  $15\mu\text{m}$ )。刀具失效标准:后刀面磨损  $VB=0.25\text{mm}$ 。

从铣削行程与铣削合力的曲线图 3-50 可看出,未涂层的硬质合金铣刀的铣削力最大,其次是微米金刚石薄膜涂层刀具,最后是超细颗粒金刚石复合涂

层刀具。这主要是由于切屑与刀具之间的摩擦力不同而造成的。铣削力的趋势是相同的,随着铣削行程的增加,呈现出增加的趋势。图 3-51 反映了当铣刀铣削到 200mm 时三种刀具的受力实测图。

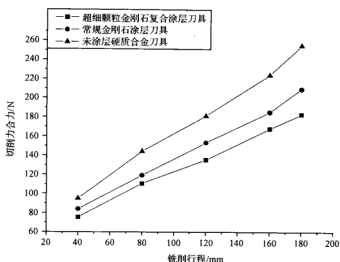
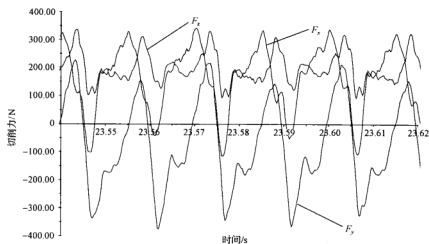
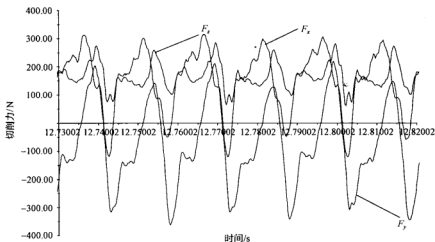


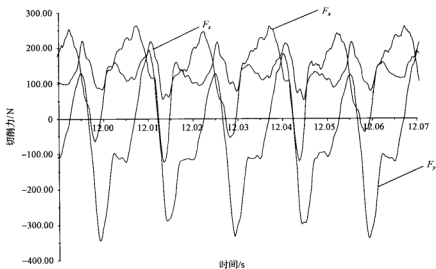
图 3-50 三种刀具铣削行程与铣削合力的关系曲线



(A) 未涂层硬质合金铣刀



(B) 微米金刚石涂层铣刀



(C) 超细颗粒金刚石复合涂层铣刀

图 3-51 三种铣刀在铣削 200mm 时的受力实测曲线

从图 3-52 中可以看出,三种刀具在最初的 20mm 的铣削过程中,磨损都不大,而未涂层硬质合金铣刀在铣削到 40mm 时,磨损量变化非常快,当铣削

到 80mm 时,后刀面磨损量已经达到了 0.28mm。微米金刚石涂层铣刀磨损又较超细颗粒金刚石复合涂层铣刀的磨损大。当铣削 200mm 时,两者的磨损分别达到了 0.22mm 和 0.25mm。从该曲线图上也可以看出,金刚石涂层键槽铣刀的失效是磨损失效,涂层几乎没有剥落,这说明金刚石复合涂层的附着强度较好。

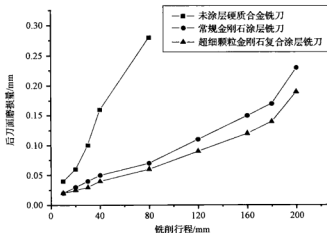


图 3-52 三种铣刀铣削行程与磨损量之间的关系曲线

图 3-53 为微米金刚石涂层与超细颗粒金刚石涂层铣刀铣削距离为 200mm 时的磨损形貌。图(A)和(B)分别是微米金刚石薄膜涂层刀具的底刃后刀面和侧刃后刀面的磨损形貌,(C)和(D)分别是超细颗粒金刚石薄膜涂层刀具的底刃后刀面和侧刃后刀面的磨损形貌。

从图 3-54 中可以看出,未涂层键槽铣刀与两种金刚石涂层键槽铣刀在铣削的前 40mm 时,表面粗糙度都是小幅度增加,当超过 40mm 到达 80mm 时,未涂层键槽铣刀的表面粗糙度急剧增大到了  $0.284\mu\text{m}$ ,并且当铣削到 120mm 时,其表面粗糙度达到了  $0.317\mu\text{m}$ 。两种金刚石涂层铣刀的表面粗糙度随着铣削行程的增加而逐渐增加,当铣削到 200mm 时,才分别达到了  $0.263\mu\text{m}$  和  $0.281\mu\text{m}$ 。这也进一步说明了金刚石涂层铣刀具有较好的切削加工性能,能够提高被加工表面的加工质量。

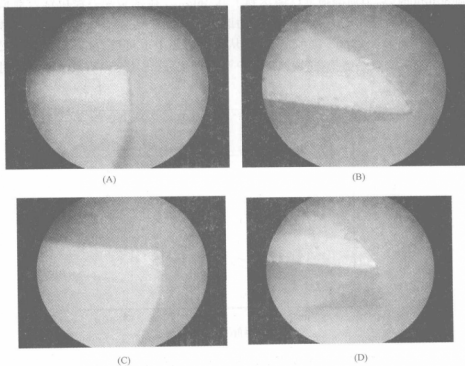


图 3-53 金刚石薄膜涂层刀具的磨损形貌图

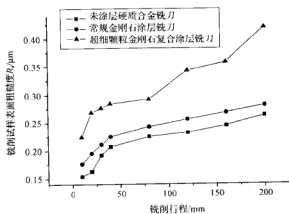


图 3-54 三种铣刀铣削行程与铣削试样表面粗糙度曲线



### 3.4 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层小尺寸整体式硬质合金刀具的制备及应用

在航天航空、微电子等领域的产品制造中,直径小于 1mm 的微小孔的加工数量与日俱增,加工精度和表面质量要求也越来越高,因此对刀具也提出了更高的挑战。高硅铝合金和钛合金属于轻质高能材料,已经广泛应用到航空、航天、航海和微电子等高新尖技术领域。使用常规的硬质合金刀具加工该类材料时,刀具磨损和破损严重,刀具耐用度低,加工精度和表面质量难以保证,加工效率很低。CVD 金刚石薄膜具有一系列优异性能,它具有十分接近天然金刚石的硬度、高的弹性模量、极高的热导率、低的摩擦系数、低热膨胀系数和化学稳定性,以及极好的抗酸、抗碱、抗各种腐蚀性气体侵蚀的优异性能,从而使其得到了广泛的应用。当前在回转体刀具尤其是微小回转体刀具如微钻、微铣、微棒料等表面的金刚石涂层沉积研究不多。聚晶金刚石(PCD)微钻非常适合钻削 SiC 颗粒增强铝基复合材料,但难以制作复杂形状刀具,并且刃磨成本昂贵,大大限制了其进一步推广应用。金刚石涂层微钻是加工该类难加工材料的良好途径,但是由于刀具小、沉积条件非常苛刻,温度要求在 750℃ 以上,对刀具材料本身影响非常大。著者通过降低衬底表面的温度得到了具有 DLC 薄膜成分的涂层,该涂层具有低摩擦系数、高硬度和抗磨粒磨损性能,对加工轻质高能难加工材料具有独到的优势。而且其沉积条件比沉积金刚石宽松,温度较低,有利于保护基体。

本节通过采用改进的热丝 CVD 装置在直径为 1mm 的硬质合金的钻头上成功沉积出高质量 DLC 涂层,并将其和目前生产线上通用的未涂层硬质合金钻头进行了高硅铝合金材料和钛合金材料的微小孔加工性能对比试验,以实现此类材料的高效率、高质量微小孔钻削加工。

#### 3.4.1 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层小尺寸整体式硬质合金刀具的制备

##### 3.4.1.1 制备装置

沉积装置如图 3-35 所示。

##### 3.4.1.2 具有类金刚石薄膜成分的涂层的性能表征

图 3-55 为类金刚石 DLC 涂层硬质合金微钻的表面电镜形貌。

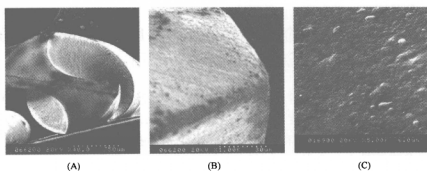


图 3-55 DLC 涂层硬质合金微钻的表面形貌

从图 3-55(A)可以看出,钻头表面完全被一层类金刚石涂层覆盖;图 3-55(B)是钻头的切削刃部分;图 3-55(C)为螺旋槽内的形貌。可以看出,钻头表面 DLC 涂层非常光滑,质量比较均匀。从图 3-56 中可以看出,微钻不同部位的拉曼光谱非常相似,说明 DLC 薄膜在不同部位的质量比较均匀,整个钻头都涂覆上了一层 DLC 薄膜。

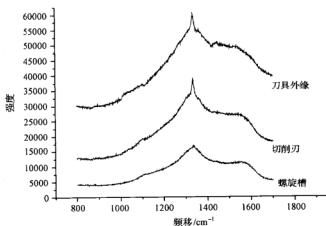


图 3-56 类金刚石涂层微钻不同部位的拉曼光谱

### 3.4.2 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层小尺寸整体式硬质合金刀具的应用

#### 3.4.2.1 切削材料

钻削材料是 TC4(Ti-6Al-4V), 此种钛合金由  $\alpha$  和  $\beta$  双相组成。此类合金

组织稳定,硬度高,高温变形性能、韧性、塑性较好,能进行淬火、时效,是航空业重要的原材料。由于该类材料具有比强度高、热强性好、导热性差和化学活性大等特点,所以导致其切削加工性差。主要原因是:①钛合金导热系数低,仅是钢的  $1/4$ 、铝的  $1/5$ 、铜的  $1/25$ ,因而散热慢;特别是钻孔和攻丝加工,散热和冷却很差,在切削区形成高温,加工后回弹大,造成钻头 and 丝锥扭矩增大、刃口磨损快,导致刀具耐用度降低。②钛合金变形系数接近于 1,这是钛合金加工时的一个显著特点。③钛合金化学活性高,在高温高压下加工,与刀具材料起反应,形成溶敷,造成粘刀,且切屑不易排除,往往产生钻头被咬住、折断钻头等现象。

### 3.4.2.2 钻头及测试装置

钻头采用  $\phi 1\text{mm}$  的未涂层硬质合金钻头 A(购买)、具有类金刚石涂层(DLC)成分的金金刚石薄膜涂层硬质合金钻头 B(自制)和碳化钛(TiC)涂层钻头 C 对钛合金和高硅铝合金材料(Si15%)进行微小孔钻削性能对比试验,干式切削,转速  $150000\text{r/min}$ 。利用 Philips XL30-FEG 扫描电镜(SEM)对钛合金微小孔的表面形貌和毛刺进行观察。对高硅铝合金钻孔数目进行了对比试验分析。试验装置中包括数控机床、超精密测力仪 SDC-DJ2SMM、多通道应变仪、A/D 转换板和计算机。

### 3.4.2.3 切削结果分析

#### 1. 钻削力和扭矩

图 3-57 表明三种钻头的钻削力和扭矩都随进给速度的增加而增加。当进给速度超过  $40\text{mm/min}$  时, TiC 涂层钻头的扭矩最大,主要原因是高的进给速度使得被切除材料体积剧增,钻头排屑困难而产生堵塞现象。较高的切削温度加剧钛合金材料与 TiC 涂层的亲和扩散,刀具的粘屑现象明显,所以 TiC 涂层钻头不适合加工钛合金微小孔。从图中还可以看出未涂层钻头的钻削力和扭矩在高进给速度时比 DLC 涂层钻头大,这是由于 DLC 涂层具有低的摩擦系数。可见,刀具涂层只是改进刀具切削性能的一个方面,而改进刀具切削性能的另外方面就是应根据材料切削加工性进行钻头钻尖形貌优化设计和钻头螺旋槽的设计,以便更好地控制钻削中主切削刃的切削作用和螺旋槽的排屑性能。

#### 2. 刀具磨损

钛合金切削加工中刀具磨损是机械作用、热作用和化学作用的综合结果,刀具磨损主要以黏结磨损为主。图 3-58 为三种不同刀具的磨损形貌对比图。

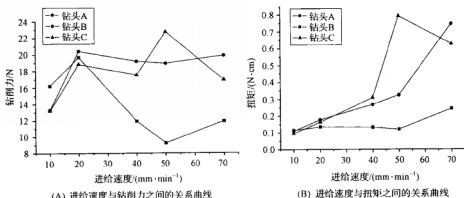


图 3-57 进给速度与钻削力和扭矩之间的关系曲线

由图 3-58(A)可见, DLC 涂层钻头主要磨损是涂层的剥落, 原因是钛合金的硬化切屑在切削过程中与切削刃上的 DLC 涂层相摩擦, 由于 DLC 涂层在切削刃附近附着强度较低, 而受到的机械力和热作用最显著, 所以很容易造成涂层剥落。在前刀面上其他部位涂层保存完好, 没有脱落。前刀面上留下的 DLC 涂层在降低切削力和扭矩过程中仍起重要作用。图 3-58(B)表明未涂层钻头的磨损比较剧烈, 磨损带沿切削刃波动, 形成许多凹坑, 主要原因是钛合金具有低的热传导性和大的弹塑性变形, 在切削过程中出现加工硬化和积屑瘤。尽管积屑瘤在刚开始时有利于切削, 但过一段时间后, 它将被切屑带走, 从而加剧刀具的磨损。由图 3-58(C)可知, TiC 涂层钻头切削刃出现剧烈磨损, 其主要原因是由于高温作用使钛合金化学活性增加, 与 TiC 涂层中的钛相亲和性增强, 从而导致螺旋槽表面的切屑黏结层出现。该黏结层在切削

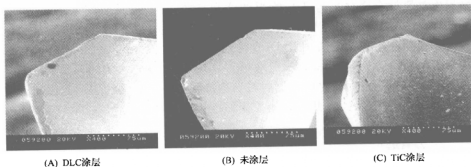


图 3-58 三种刀具磨损 SEM 形貌

过程中,由于受到剪切作用和受切屑的作用从刀面上脱落,它的脱落会带走扩散在其中的刀具材料,形成了黏结磨损,同时也把原先的 TiC 涂层撕裂,从而使刀刃处的涂层脱落,加快刀具的磨损。

### 3. 钻削孔表面质量

将钻削孔通过线切割的方法沿轴向剖开,以便观察其内孔表面质量。

从图 3-59 中可以看出三种情况下的孔的内表面都有不同的切削纹理, TiC 涂层刀具钻出的孔的切削纹理最清晰,有许多黏附在表面的小切屑,未涂层刀具的孔次之, DLC 涂层刀具的孔的内表面的切削纹理最清晰。切削纹理的清晰程度直接影响到微小孔的表面质量。从图(B)和(C)中还可以看出有明显的涂覆现象,这是熔化的钛合金脱落在已加工表面所致。

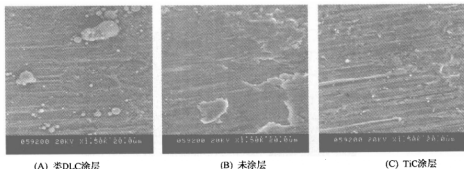


图 3-59 钻削孔内表面的 SEM 形貌( $f=70\text{mm/min}$ )

从图 3-60 中可以看出, DLC 涂层刀具的孔的入口处最光滑,没有褶皱,而未涂层刀具的毛刺居中, TiC 涂层刀具的孔的毛刺最多,褶皱很大,几乎分布于整个孔的周围。所以,采用 TiC 涂层刀具和普通硬质合金钻头加工钛合金难以获得良好的表面质量。

图 3-61 为 DLC 涂层钻头与未涂层硬质合金钻头钻削高硅铝合金孔时的数量的对比柱状图(机床转速  $n=150000\text{r/min}$ ;进给速度  $V_c=50\text{mm/min}$ ;进给量  $f=0.08\text{mm/r}$ ),刀具磨损标准 VB 为  $0.1\text{mm}$ ,钻孔数目是未涂层硬质合金钻头的 10 倍以上。从图 3-62 中可以看出, DLC 涂层微钻的切削寿命比未涂层钻头提高了 10 倍。

图 3-63 为未涂层硬质合金微钻和 DLC 涂层微钻的磨损形貌。从图 3-63(A)看出刀具后刀面磨损非常严重,同时有明显的崩刃,而从图 3-63(B)中可以看出,刀具涂层在横刃附近有一定的剥落,但后刀面磨损不严重,这对钻孔的质量具有重要的影响。

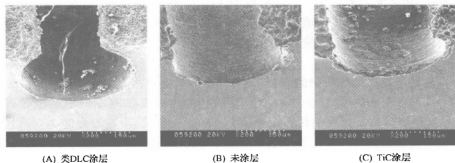
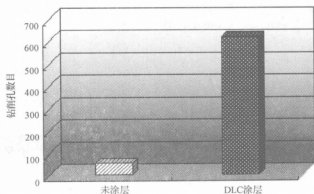
图 3-60 钻削孔入口处的毛刺 SEM 形貌 ( $f=10\text{mm/min}$ )

图 3-61 两种钻头钻削孔的数量对比

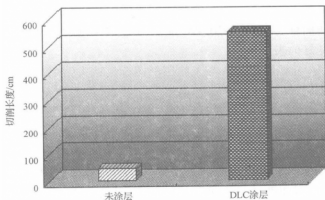


图 3-62 两种钻头切削长度对比

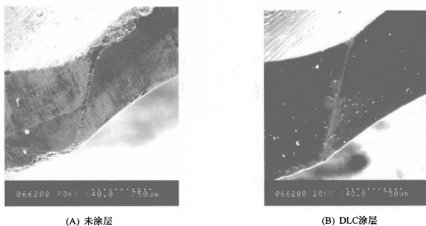


图 3-63 未涂层硬质合金微钻和 DLC 涂层微钻的磨损形貌

## 第四章 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层拉拔 模具的制备及应用

### 4.1 引言

在电线电缆的生产过程中,要用到各种各样的拉丝模和绞线紧压模等模具,当模具的孔径较小时( $\phi 3\text{mm}$  或以下),其模芯通常用聚晶(PCD 金刚石)或天然金刚石来制备。由于金刚石材料杨氏模量很大,硬度极高,化学稳定性好,摩擦系数小,因此模具非常耐磨,其制品(铜丝或绞线)的表面光洁度和尺寸精度也都比较理想。但是在模具孔径较大时,应用得很广泛的模芯材料却是硬质合金。虽然目前聚晶金刚石模的孔径可以做到  $\phi 8\text{mm}$ ,但昂贵的价格常常使人却步。当模孔  $\geq \phi 8\text{mm}$  时,由于价格和技术等因素,不可能再用聚晶金刚石来制备模芯。硬质合金(WC-Co)虽然有价格低廉的优点,但耐磨性较差,模具寿命较短,限制了劳动生产率的进一步提高。另外,钨又是一种战略物资,随着钨资源的不断减少,国家对钨矿管理的加强,硬质合金的价格也将不断上升。因此如何提高硬质合金模具寿命和减少钨资源的浪费已成为当务之急。由于硬质合金的耐磨性不如金刚石,而且无润滑剂时与某些金属(例如铝)的摩擦系数较大,而金刚石特别耐磨,与铝等金属的摩擦系数小,因此以硬质合金为衬底,在其内孔表面涂覆金刚石薄膜是一种理想的选择。为了保证拉丝的表面质量,对表面光洁度的要求很高,因而研究如何在内孔表面涂覆得到低粗糙度金刚石薄膜具有重要意义。

高压、超高压磨料水是 20 世纪 80 年代出现的新加工技术,使用磨料水可以加工金属材料、非金属材料及各种复合材料。高压水射流切割系统中喷嘴是由红宝石制成的。由于其切割质量好、无热效应、节约原材料等优点,已经在许多行业中得到广泛应用。磨料水射流与一般的高压水不同,其工作介质主要是水和磨料的混合物。由于在水中加入了高硬度的磨料,提高了切割效率和加工能力。同时磨料的加入,也造成了执行元件磨料水喷嘴严重磨损。高压磨料水喷嘴在切割过程中起到重要作用,其使用寿命和耐磨性都直接关系到加工质量的加工成本。而硬质合金和陶瓷的硬度分别约为 1700HV 和



1300HV,磨料中的硬颗粒的硬度几乎和硬质合金和陶瓷的硬度接近甚至相当,所以磨损特别严重。

本章以拉拔模具为衬底,采用第二章提到的两步预处理方法进行内孔表面的预处理,通过改变沉积工艺参数、添加氙气的方法得到纳米金刚石复合涂层,研究内孔上不同位置处的金刚石薄膜,综合评价内孔表面纳米金刚石复合薄膜的性能<sup>[27~35]</sup>。同时,为了克服现有的细长管内表面在工作时因磨损严重而使细长管工作寿命、生产效率和加工质量等受到严重影响的不足。本章以钨丝为衬底,在保证金刚石涂层内表面光滑的条件下,以丙酮和氢气为气源,采用优化钼丝排列分布的偏压增强热丝 CVD 装置对钨丝衬底进行了金刚石薄膜沉积研究。采用扫描电镜、拉曼光谱等方法检测了金刚石薄膜的质量,分析了沉积工艺对金刚石形核和生长的影响。并采用特殊的化学腐蚀方法将钨丝衬底去除得到内表面光滑的自支撑的金刚石管,并对金刚石管的性能进行了表征<sup>[111~114]</sup>。

## 4.2 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层拉拔模具的制备装置

### 4.2.1 大孔径拉拔模具金刚石薄膜涂层制备装置

当拉拔模具的孔径较大时( $>\phi 12\text{mm}$ ),沉积在内孔表面的金刚石质量和沉积速率都开始明显下降,进一步增加孔径( $>\phi 15\text{mm}$ ),则涂层的厚度、质量以及涂层附着力将不能满足实际使用要求。这是因为,随着孔径的扩大,热丝与内孔表面间的距离随之增加,热丝外表面附近离解的活性氢原子在向内孔表面扩散过程中的复合几率将大大增加,因此达到内孔表面的活性氢原子将大幅度降低,导致金刚石涂层的质量和生长速率下降。另外,由于内孔表面远离热丝,因此其表面温度下降,也会导致涂层质量和生长速率的下降。因此,当拉拔模的内孔直径大于 15mm 时,如何缩短热丝与内孔表面之间的距离,以保持涂层较高的质量和生长速率;同时保证内孔表面沉积的金刚石涂层的均匀性是大孔径金刚石涂层拉拔模具制备成功的关键。因此采用如下解决方案:用绞丝来替代单根热丝,该绞丝由多根热丝绞合而成,绞丝的作用主要是能够有效增加热丝的直径,扩大热丝的作用范围。在 CVD 沉积过程中,绞丝采用耐高温的弹簧拉直,而且和模具内孔的轴线相重合。这样,由于多根热丝绞合后,整体热丝的发热量增加,热丝直径变大,而且对称性以及均匀性都可以得到保证,孔径表面依然可以得到均匀的金金刚石涂层。另一方面,因为热丝与孔径表面的距离缩短了,达到孔径表面附近的活性氢原子增加了,衬底表面

所示。钼丝采用单根直钼丝通过模具的内孔中心处,钼丝两端采用高温弹簧拉紧,防止热丝受热导致弯曲,使热丝(或热丝组件)始终处于轴心位置并使热丝(或热丝组件)轴线与模孔轴线相重合,严格控制装配的对称性和工艺过程,这样模孔表面就可以得到均匀的优质的金刚石涂层。本书只对这类模具金刚石薄膜涂层进行研究。

### 4.3 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层拉拔模具的制备工艺

由于拉拔模具内孔表面粗糙度很低,对表面光洁度的要求很高,所以这里只对拉拔模具内表面纳米金刚石复合薄膜涂层进行研究。

#### 4.3.1 衬底预处理

在金刚石薄膜沉积之前,首先对拉拔模具进行预处理:

① 铁氰化钾超声清洗 20min( $\text{KOH} + \text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6) + \text{H}_2\text{O}$ , 其配比为  $\text{KOH} : \text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 10$ (质量比));

② 甲醇溶液超声振动 20min( $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$  和  $10\mu\text{m}$  的金刚石粉质量比  $1 : 1 : 1$ ) + 丙酮超声清洗 5min 预处理后,置于反应室中。

#### 4.3.2 沉积工艺

反应室抽真空后通入反应气体(氢气和丙酮),调整反应室压力后开始 CVD 沉积金刚石涂层,工艺参数为:压力  $2 \sim 5\text{kPa}$ ,气体总流量  $400 \sim 800\text{mL}/\text{min}$ ,丙酮/氢气为  $1\% \sim 3\%$ (体积比),热灯丝温度约  $2200^\circ\text{C}$ ,直流偏流约  $3\text{A}$ ,经过 4h 沉积后,模孔表面沉积得到  $4\mu\text{m}$  左右的微米金刚石涂层。在此基础上改变工艺参数,原位继续沉积纳米金刚石涂层,工艺条件变为:丙酮体积比为  $2\%$ ,Ar 浓度为  $90\%$ ,反应压力  $2 \sim 5\text{kPa}$ ,热灯丝为钼丝,表面温度为  $2200^\circ\text{C}$ ,偏流  $0.1 \sim 1\text{A}$ ,衬底表面温度为  $850^\circ\text{C}$ ,生长时间为 4h。经 4h 后,得到约  $6\mu\text{m}$  的纳米金刚石涂层。这样,模具内孔表面得到了约  $14\mu\text{m}$  厚的金刚石复合涂层。该涂层经抛光后,表面光洁度达  $R_a \leq 0.05\mu\text{m}$ 。这种涂层拉拔模具如果用于铝线电缆绞线,模子寿命可提高 10 倍左右。

#### 4.3.3 性能表征

在常规沉积工艺的基础上沉积 4h 后,通过引入 Ar,同时调整沉积参数,可以制备出金刚石复合涂层。图 4-2 为在调整沉积参数后生长时间 1h、2h、

3h 和 4h 后的电镜图形貌。通过图中可以看出,纳米金刚石薄膜的生长速度非常慢,还没有将常规的金刚石薄膜层完全覆盖,常规的金金刚石颗粒的棱角还裸露在外表面。随着沉积时间的延长,裸露在外表面的常规的金金刚石颗粒部分逐渐变小,达到 4h 时已经完全看不到微米金金刚石颗粒了,整个微米金金刚石薄膜表面已经完全被纳米金金刚石薄膜所覆盖,而且金金刚石颗粒非常细小,表面非常光滑。所以如果沉积纳米金金刚石复合涂层一定要注意沉积的时间,否则即使有纳米金金刚石颗粒形成,但不能完全覆盖原来的微米金金刚石颗粒,那么表面仍然非常粗糙,达不到降低表面粗糙度的要求。为此,在微米金金刚石薄膜沉积 4h 后要通过调整沉积工艺参数,继续沉积 4h 以上,才能得到超光滑的纳米金金刚石复合涂层,该涂层不但具有附着强度高、耐磨性能好,而且具有低表面粗糙度、低摩擦系数的优异性能。

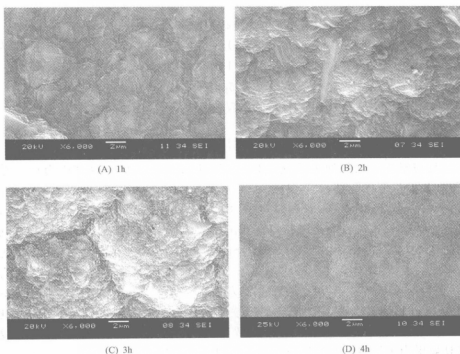


图 4-2 沉积时间对纳米金刚石复合涂层表面形貌的影响

## 4.3.3.1 涂层形貌检测

图 4-3 所示为拉拔模具内孔上不同位置处的金刚石薄膜的表面形貌,从图上可以看出金刚石薄膜都很光滑平整,颗粒细小,光洁度很高。尤其是定径带和工作锥处。图中的表面形貌差异是由拉拔模具内孔表面与热丝之间的距离差异造成的。图 4-4 所示为不同位置的拉丝模内孔金刚石薄膜的截面图。从图 4-4 可以看出各个位置处的金刚石薄膜厚度都很均匀,而且纳米金刚石薄膜与微米金刚石薄膜的分界面非常明显,上层为纳米金刚石薄膜,呈现出细砂堆积状,下层微米金刚石薄膜,呈现出明显的柱状结构。薄膜厚度约为  $10\mu\text{m}$  左右,并且在不同的位置厚度一致。

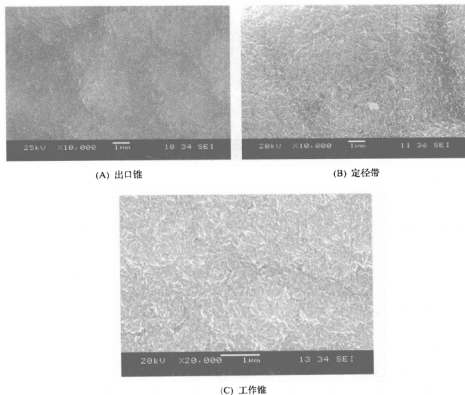


图 4-3 内孔表面上不同位置处纳米金刚石薄膜表面形貌

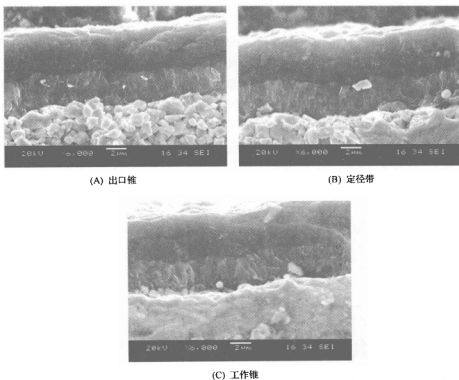


图 4-4 内孔表面上不同位置处金刚石截面形态

#### 4.3.3.2 内孔表面纳米金刚石涂层拉曼光谱和 XRD 光谱分析

图 4-5 所示为拉拔模具内孔不同位置处纳米金刚石薄膜的拉曼谱图。常规、纳米及其复合涂层的拉曼谱图(后两谱线基本相同, 合成一条谱线)。常规涂层的金刚石特征峰( $1334\text{cm}^{-1}$ 附近)很尖锐, 而  $1550\text{cm}^{-1}$  附近的类金刚石峰(非金刚石相)则很低, 表明涂层中非金刚石相的成分很少; 与此相对照, 纳米涂层的金刚石特征峰则变得很宽, 这与涂层晶粒的纳米化有关, 同时类金刚石馒头形特征峰也变得较高, 表明涂层中含有较多的晶界和非金刚石结构(如  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{H}$  键等)。考虑到拉曼光谱中石墨峰的灵敏度比金刚石要高 50 多倍, 因此总的来说, 纳米涂层中的金刚石结构仍然占绝对优势(90%以上)。复合涂层的拉曼谱图与纳米涂层的基本相同, 因为拉曼谱图反映的是材料表面层的信息, 而复合涂层与纳米涂层表面的情况是一样的, 都是纳米金刚

石结构。从图 4-5 可以看出,内孔表面的金刚石薄膜均具有明显的纳米金刚石特征峰,其中工作锥处的金刚石质量相对于其他位置的金刚石薄膜质量更好,除了  $1332\text{cm}^{-1}$  处的金刚石特征峰外,在  $1550\text{cm}^{-1}$  附近有类金刚石峰,同时在  $1140\text{cm}^{-1}$  也有一个小宽带峰,也是纳米金刚石涂层的一个明显的特征。从内孔表面上不同位置处的拉曼谱图可以看出,在内孔表面上沉积得到的纳米金刚石薄膜整体质量良好。

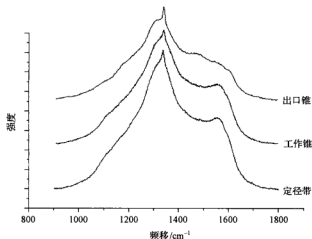


图 4-5 内孔表面不同位置处纳米金刚石涂层拉曼谱图

图 4-6 为拉丝模内孔不同位置处的纳米金刚石复合涂层的 X 射线衍射图。从图中可以看出,与微米金刚石一样,不同位置处的纳米金刚石涂层也具有尖锐的 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 220 \rangle$ 等金刚石特征衍射峰,表明它有较完整的晶体结构,同时也含有微弱的 $\langle 311 \rangle$ 面衍射峰。表明拉丝模内孔不同位置处的纳米金刚石涂层具有很好的一致性。但是,纳米涂层衍射峰的半高宽比较宽,例如 $\langle 111 \rangle$ 特征峰,常规涂层衍射角为  $0.28^\circ \sim 0.30^\circ$ ,而纳米涂层要达  $0.8^\circ$ 。这一结果也与晶体颗粒的纳米效应以及含有较多的晶界有关。根据以上的检测和分析,纳米金刚石涂层表面平整光滑,晶粒尺寸约为  $10 \sim 50\text{nm}$ 。要比常规小得多。该涂层主要成分仍然是多晶金刚石结构,但比常规涂层含有较多的晶界和  $\text{sp}^2$  结构,硬度有所下降,这非常有利于涂层的研磨抛光。因此在沉积微米金刚石涂层的基础上,原位继续沉积一层纳米金刚石以组成复合涂层,既有常规涂层附着力强、耐磨等优点,又能赋予表面平整光滑、容易研磨抛光等新的特点,是一种比较理想的涂层。

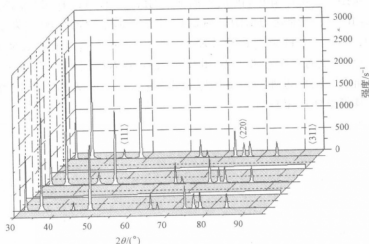


图 4-6 纳米金刚石复合涂层的 XRD 衍射谱

#### 4.3.3.3 内孔表面纳米金刚石涂层表面粗糙度

表面粗糙度对于拉丝质量具有非常重要的影响。本试验利用表面粗糙度仪对拉丝模的定径区域的表面粗糙度进行了测量,试验结果如图 4-7 所示。

从图中可以看出,纳米金刚石复合涂层的表面粗糙度值达到  $0.2202\mu\text{m}$ ,而微米金刚石涂层的表面粗糙度则达到了  $0.538\mu\text{m}$ ,所以纳米金刚石涂层的表面粗糙度低,其与被拉丝之间的摩擦系数小,拉丝质量大大提高,减少了模具工作表面磨损量,提高了拉丝质量。

#### 4.3.3.4 内孔表面纳米金刚石涂层表面硬度

采用显微硬度仪 HXD-1000 对金刚石薄膜不同位置的硬度进行测量,施加载荷为  $10\text{g}$ ,压痕深度在  $5\mu\text{m}$  之内,每个位置测试 10 个值,取平均值作为该位置的硬度值。试验发现在拉丝模定径带处的硬度值为  $\text{HV}8563$ ,在定径带后的工作区域硬度值为  $\text{HV}8325$ ,而在工作区域后的入口处的硬度为  $\text{HV}7938$ 。从中可以看出,纳米金刚石复合涂层的硬度值比微米金刚石薄膜的硬度值略低,这主要是由于在沉积过程中,热丝与拉丝模内孔表面的距离不同也会导致金刚石薄膜中成分的差异。

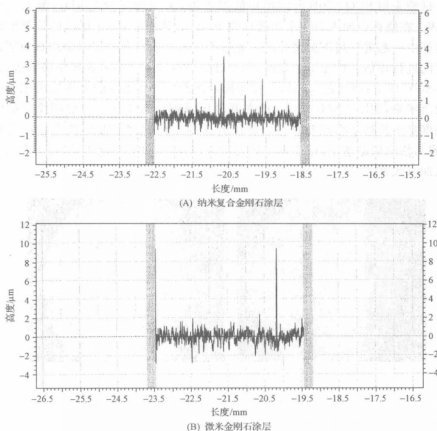


图 4-7 不同金刚石涂层的表面粗糙度轮廓曲线

#### 4.3.3.5 内孔表面纳米金刚石涂层的附着强度

附着强度是金刚石涂层技术中的一个关键问题。由于拉丝模金刚石涂层表面非常硬,而且是非平面型的,所以无法用常规的划痕法和压痕法测量金刚石涂层的附着强度。可以将 CVD 涂覆后的拉丝模夹持在车床上使其旋转,用金刚石粉末或研磨膏对其孔径表面的涂层进行研磨,观察涂层是否有剥落现象。在常规工艺条件下,采用穿孔直拉丝 CVD 法沉积得到的涂层拉丝模经旋转研磨后均未发现涂层剥落现象,可以初步判断涂层附着力是合格的。现采用超声磨蚀试验对其附着强度进行定性分析。



试验采用 SCQ-250B 台式超声波发生器,工作频率为 35kHz,最大功率 250W。在烧杯中加入蒸馏水和适量的  $10\mu\text{m}$  金刚石粉,将涂层后的拉丝模放入烧杯中一起进行超声振荡处理。通过考察拉丝模内孔涂层耐金刚石粉磨蚀的时间进行评估其性能试验发现,在经过超声振荡 2h 时,未发现涂层剥落,如图 4-8(A)所示;而经过 3h 时,在拉丝模的润滑区和压缩区的交界处出现了涂层剥落现象,如图 4-8(B)所示,而在其他区域则没有剥落。这说明涂层的附着强度对于拉丝是满足要求的。涂层剥落的主要原因是此位置存在应力集中,容易使涂层剥落,通过适当的预处理、拉拔模具的孔型优化以及沉积工艺优化加以改善。

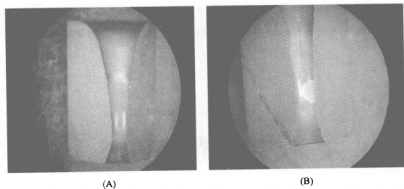


图 4-8 拉丝模内孔的磨蚀图片

#### 4.3.4 后处理工艺

纳米金刚石薄膜复合涂层兼顾了微米金刚石和纳米金刚石薄膜两者的优点,微米金刚石薄膜涂层内应力小,与衬底之间的附着强度高;纳米金刚石薄膜表面平整光滑,且含少量石墨结构,容易抛光。为了使纳米金刚石薄膜复合涂层拉拔模具完全满足实用要求,其表面光洁度  $R_a \leq 0.05\mu\text{m}$ 。著者又开发了等离子体抛光和机械抛光相结合的独特抛光技术,制备得到内孔表面非常光滑的纳米金刚石薄膜复合涂层焊接套及拉拔套产品,整个涂层的制备过程(沉积与抛光)约需 10~20h。

#### 4.4 热丝 CVD 金刚石薄膜涂层拉拔模具的应用

图 4-9 所示为研究开发出纳米金刚石复合涂层拉拔模具产品照片。

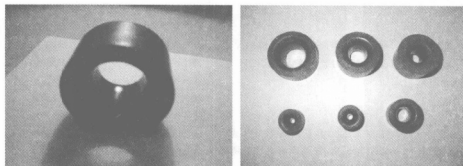


图 4-9 纳米金刚石复合涂层紧压模和拉丝模

纳米金刚石复合涂层拉拔模具的开发与应用不仅能大幅度提高模具的使用寿命,提高劳动生产率,获得巨大的经济效益,而且对有关传统产品的质量提高和升级换代、有效节约原材料、合理利用资源,都具有重大意义。纳米金刚石复合涂层拉拔模具与传统硬质合金模具主要技术、质量指标对比见表 4-2。纳米金刚石复合涂层拉拔模具的使用情况效果对比见表 4-3。

表 4-2 涂层模具与传统模具的主要技术指标对比

技术指标	传统拉拔模具	金刚石涂层拉拔模具
涂层表面晶粒度/nm	无	20~80
涂层金刚石含量/%	无	≥99
金刚石涂层厚度/ $\mu\text{m}$	无	10~15
表面粗糙度/ $\mu\text{m}$	$R_a \leq 0.1$	A 级: $R_a \leq 0.1$ B 级: $R_a \leq 0.05$
涂层拉拔模具内孔直径范围/mm	$\phi 3 \sim \phi 70$	$\phi 3 \sim \phi 70$
工作寿命	寿命因工作条件而定	比传统模具提高 10 倍
拉丝模(用于拉拔电焊条、低碳钢丝等)		比传统模具 提高 8~15 倍
紧压模(用于电线电缆紧压绞线)		
模孔内表面摩擦系数	0.8	0.15

表 4-3 涂层模具与传统模具的应用效果对比

应用效果	实施前(传统拉拔模具)	实施后(涂层拉拔模具)
单个模具	紧压模: 线缆绞线长度 25~30km	紧压模: 线缆绞线长度提高到 300km 以上, 最高可达 700~800km
产量	拉丝模: 拉丝产量 10~15t	拉丝模: 拉丝产量 150t 以上, 最高可达 180t 产量可为普通模具 10~15 倍甚至更高。
生产效率	模具磨损非常严重, 模具消耗大, 频繁更换模具, 生产效率低	使用周期内可大幅度提高产量, 减少了停机换模的次数, 减轻了工人劳动强度, 生产效率显著提高
产品质量	表面质量差, 易氧化, 电缆导体表面有毛刺和尖角, 直接影响电缆绝缘性能, 电缆使用寿命低	线芯表面呈现镜面般的光亮, 杜绝了电缆导体表面的毛刺和尖角, 可改善电缆在运行中电场分布的均匀状况, 有利于提高电缆的绝缘水平(特别是电缆局放水平的显著改善), 大幅度延长了电缆使用寿命。绝缘生产的半导体屏蔽层和绝缘层厚度稳定控制, 提高电缆耐压水平
原材料节约	线径截面不稳定造成钢材等原材料浪费严重	绞制后圆形导体线径稳定, 可有效节约原材料(铜、绝缘和护套材料等)

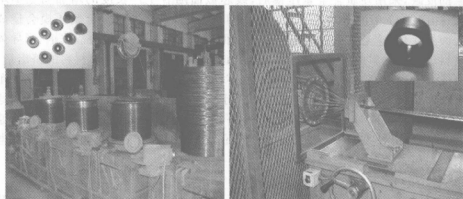
纳米金刚石复合涂层拉拔模具相比传统模具无论在生产效率还是节省材料上都具有显著的效果, 其具体表现为:

### 1. 延长模具寿命达 10 倍左右

理论分析和实际使用都表明, 纳米金刚石复合涂层具有金刚石的高硬度和理想的抗磨损性能, 又具有微凸体相转移(石墨化)而产生的自润滑性, 是一种较理想的抗磨损表面。在正常使用条件下, 各种规格的模具寿命都可以达到 300km 以上, 最高的达 700~800km, 与硬质合金模具的使用寿命 30~40km 左右相比较, 可提高 10 倍以上。由于使用寿命长, 可以大大减少使用硬质合金模具时的频繁换模时间, 从而提高了劳动生产率, 降低工人的劳动强度。此外, 还可以避免因换模而造成的铜(或铝)线芯的浪费。图 4-10 所示为金刚石涂层拉拔模具的现场工作照片。

### 2. 导体截面保持稳定

使用该涂层模具得到的线芯截面的稳定性非常好, 从开始使用到寿命终了的数百千米生产过程中, 模具的孔径几乎没有变化。这归功于涂层的高耐磨性、低摩擦系数及其稳定性。图 4-11 示意出采用涂层模具和硬质合金模具时, 其导体截面随生产长度的变化曲线示意图。



(A) 金刚石涂层拉丝模现场工作照片

(B) 金刚石涂层紧压模现场工作照片

图 4-10 金刚石涂层拉拔模具现场工作照片

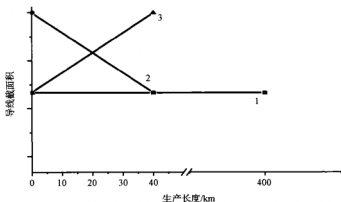


图 4-11 导体截面随生产长度的变化曲线示意图

采用纳米金刚石涂层紧压模的导体截面随生产长度的变化很小,只有在初始使用阶段,由于摩擦系数稍大,导体截面略有减少,以后随着摩擦系数的减少和稳定,导体截面始终保持某一水平,直至模具损害失效为止,这一过程保持长约 300km 以上,有的甚至到 700~800km,如图 4-11 中的曲线 1 所示。对于硬质合金紧压模,导体截面的变化显示出比较复杂的情况。根据某电缆厂的试验,他们的导体截面随生产长度(km)的增加而线性缩小,如图 4-11 中的曲线 2 所示。这可能与他们使用的硬质合金紧压模压缩角较小、定径带较长、绞线速率较快有关。由于摩擦力较大,线芯产生了缩丝现象。为了保证整个长度线芯的截面和电导都能满足要求,起始的截面需放大。根据大多数厂

家的反映,采用硬质合金紧压模后,线芯截面随着生产长度的增加而逐渐增加,如图 4-11 中的曲线 3 所示。不论何种情况,采用硬质合金紧压模会造成截面的变化,这是大家的共识。线芯截面的增加或波动不仅会造成铜、半导体材料和绝缘材料的浪费,而且需要经常调整半导体材料和绝缘材料的挤出量,造成人力的浪费。过去许多厂家的技术人员一直在思考,如何才能保证长距离绞制紧压后导体的截面保持不变。用了纳米金刚石复合涂层紧压模后,这个问题就迎刃而解了。在推广应用中不断提高模具质量,如孔形优化、提高原始光洁度等,使截面一开始就达到稳定值,并保持数百公里不变,这对提高电缆产品质量和节约原材料很有好处。

### 3. 对提高产品质量的效果

由于纳米金刚石复合涂层具有优异的摩擦学特性,与铜、铝的摩擦系数小,有自润滑作用,而且在运行过程中愈用愈好。因此,凡是使用过涂层模具的企业都反映使用这种模具会产生以下的效果:线芯表面呈现镜面般的光亮,杜绝了电缆导体表面的毛刺和尖角,可以在电缆运行中改善电场分布,减少薄弱环节,从而延长了电缆使用寿命。另外,长距离保持导体截面稳定,有利于半导体屏蔽层和绝缘层厚度的稳定控制,对提高电缆的耐压水平大有好处。

### 4. 对节约原材料的效果

只要企业选择合适的紧压模内孔直径、单线线径和紧压系数,在正常使用条件下,涂层模具可以保证绞制紧压圆导体的截面数百公里不变,完全避免了采用硬质合金紧压模所产生的截面波动和由此产生的各种原材料(铜、半导体屏蔽料、绝缘材料等)的浪费,其中以节约铜材最为注目。以常用的 240mm 截面为例,绞制 100km,可以节约铜材约 2t,以现行价格计算约 6 万余元,绞制 300km 可以节约 18 万元,远远超过模具本身的售价。如果再考虑可以避免采用硬质合金模具换模时所造成的线芯材料和工时的浪费,节约意义就更大了。此外,由于模具的寿命大大延长,可以减少模具库存,降低了管理费用。最后,由于涂层模具在绞制紧压过程中摩擦系数小,从而为高速绞制和节约电能创造了条件。

## 4.5 热丝 CVD 金刚石薄膜细长管的制备

### 4.5.1 衬底的选择

由于在金刚石成膜过程中,首先形成衬底碳化物,然后再长金刚石,因而金刚石涂层对基体材料有特殊要求,即所选基材是易在该基材表面生成基材

碳化物的材料,基材及基材碳化物的线膨胀系数或晶格结构与金刚石接近,基材可被腐蚀去除。在 1200K 时, W、Mo 线膨胀系数分别为  $5.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $6.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , WC、 $\text{Mo}_2\text{C}$  的线膨胀系数分别为  $4.72 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,  $4.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , 而金刚石为  $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , 相差不大, 同时在沉积刚开始时, 碳首先与钨形成一层碳化钨, 有利于形核和金刚石的生长。所以本著作中选择 W 丝作为金刚石衬底。

#### 4.5.2 制备装置

偏压增强热丝 CVD 法制备金刚石薄膜的装置如图 4-12 所示。热丝采用四根钼丝(双排直拉钼丝(直径 0.6mm), 水平间距为 20mm, 垂直间距为 10mm), 并用耐高温弹簧拉直固定, 使钼丝在整个沉积过程中保持挺直状态。衬底处于较均匀的温度场中。衬底为直径 1mm 长 30mm 的钨丝。钨丝放置在钼制支架上, 放置于四钼丝中间, 并与钼丝平行。反应气体为丙酮和氢气, 丙酮有氢气带出。沉积参数如表 4-4 所示。

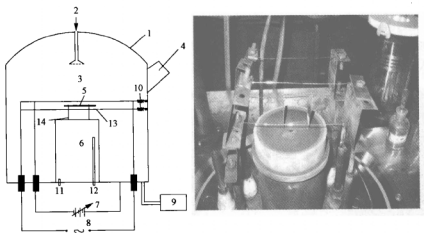


图 4-12 钨丝外表面金刚石涂层制备装置示意图和实物图

1—不锈钢钟罩; 2—反应气体入口; 3—反应室; 4—观察视窗; 5—钨丝;

6—支撑台及冷却装置; 7—直流偏压电源; 8—热丝电源;

9—真空及气压控制装置; 10—耐高温弹簧; 11—冷却水入口;

12—冷却水出口; 13—热丝; 14—钨丝支架

表 4-4 金刚石薄膜的典型沉积参数

特性	参数
反应气体	$H_2 + CH_3COCH_3$
气源浓度/vol%	1.8
流量/SCCM	250
气体压力/kPa	3.325~5.32
钼丝温度/℃	2100~2300
钨丝温度/℃	850~950
偏流/A	3
热丝功率/W	450
生长时间/h	$\geq 4$
钼丝与钨丝距离/mm	0~10

#### 4.5.3 圆柱体表面金刚石薄膜涂层的制备工艺及性能表征

##### 4.5.3.1 圆柱体表面微米金刚石薄膜涂层的制备工艺及性能表征

##### 1. 衬底预处理及沉积参数

采用不同颗粒大小的金刚石粉混合均匀对钨丝表面研磨,以提高金刚石的形核密度。处理后的衬底分别用去等离子水和丙酮进行超声清洗,吹干后放入反应室中生长金刚石薄膜。衬底预处理后的表面形貌如图 4-13 所示。

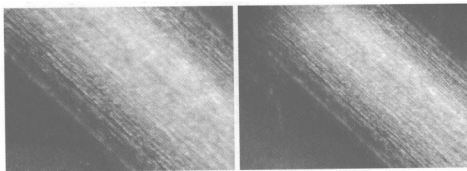


图 4-13 钨丝衬底预处理前后表面形貌

沉积过程采用典型的两个阶段:形核阶段和生长阶段。在沉积的初始阶段,为了提高金刚石在钨丝上的成核密度和生长速率,首先调整沉积工艺参数,使反应压力以及热丝功率分别为 5.32kPa 和 420W,并恒定半个小时。然后调整反应压力和热丝功率为相应数值,并维持基本不变,保持 4 个小时以

上。用扫描电镜(SEM)观察其表面和截面形貌,用拉曼光谱考察薄膜的成分组成。

## 2. 涂层厚度均匀性

涂层厚度的均匀性是衡量涂层质量的一个重要指标。试验发现当利用两根热丝排布时,钨丝处于两热丝之间,并距离热丝 6mm 时,钨丝表面可以沉积上一层金刚石薄膜,但是薄膜厚度不均匀,在面向热丝的一侧,金刚石薄膜厚度要比背向热丝的一侧的金刚石薄膜厚。当钨丝处于四根双排直拉钼丝的中心位置时,涂层厚度均匀,并且在钨丝表面上全部覆盖了一层金刚石薄膜。

图 4-14 为钨丝外表面金刚石薄膜沉积的电镜形貌,图(A)为钨丝的截

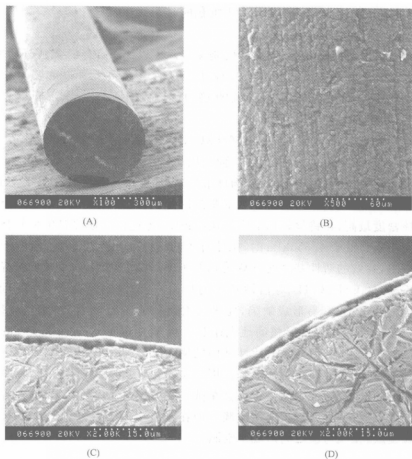


图 4-14 钨丝表面沉积金刚石薄膜后的表面和截面形貌



面形貌,(B)为钨丝表面的金刚石薄膜外表面,(C)和(D)分别表示钨丝的上表面和下表面截面的金刚石沉积情况。沉积时间为4h,薄膜厚度约为4 $\mu\text{m}$ 。

从图4-14(A)和(B)中可以看出,钨丝沿轴向方向的整个表面都覆盖上了一层颗粒大小相同的金刚石薄膜,金刚石薄膜的截面金刚石颗粒沿钨丝径向呈柱状结构。钨丝轴向表面的金刚石薄膜光滑均匀、金刚石颗粒成圆球形,表面平坦,比微米金刚石颗粒较细。从(C)和(D)中可以看出钨丝上表面和下表面的金刚石涂层厚度相同且均匀,说明钨丝整个圆柱表面都处于整个等离子区域,能够沉积得到厚度均匀的金刚石薄膜。金刚石涂层内表面的直径取决于钨丝衬底的直径,沉积厚度取决于沉积的时间。

### 3. 涂层质量的均匀性

金刚石涂层质量的均匀性,指的是涂层除了以 $\text{sp}^3$ 结合的金an石晶体外,是否含有石墨等非金刚石成分。反应压力是影响涂层质量很重要的一个因素,对于金刚石颗粒的形状、大小有直接的影响。图4-15表示不同反应压力条件下的金刚石涂层的表面形貌。

从图4-15中可见当压力在4.655kPa时,金刚石薄膜的颗粒连续致密,晶形清晰,并以三角形(111)面为主。而当压力高于4.655kPa或低于4.655kPa时,金刚石颗粒非常细小,形状成圆球形(100面),并且吸附成一个一个的团,为球状簇,簇与簇之间有间隙。这主要是因为当压力为4.655kPa时,金刚石的形核密度最高,在钨丝表面上生长速度很快,迅速在形核位置生长并蔓延开来。而当压力低于4.655kPa时,虽然有效的活性基团的比率高,但由于气体总量有限,有效的活性基团的总数实际并不多,形核密度也不高,金刚石生长速度不高, $\text{H}$ 、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 等活性粒子的自由行程较长,具有较大的能量,按 $\text{sp}^3$ 键合生长过程容易形成缺陷,促进二次成核的不断发生,因此晶粒很细,但是仍然在金刚石容易形核的地点生长。当压力高于4.655kPa时,虽然总的气体的密度大了,但有效的活性基团的密度并不随气体的密度增大而线性增大,它到达一个最高点后会下降。因为碰撞过于频繁,气体分子、原子不能获得较高的能量,活性基团没有机会在衬底选择理想的成核区,而是在有可能成核的地方成核,进而生长成团或簇。而在没有金刚石核的地方则没有金刚石颗粒生成,在簇与簇之间形成了空洞。

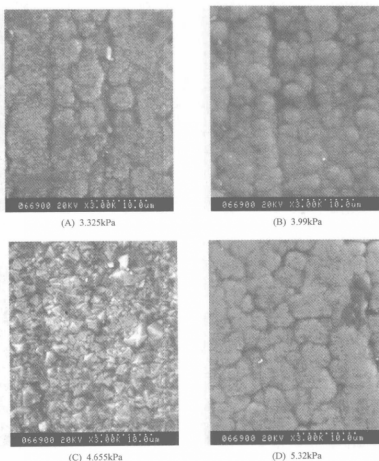


图 4-15 气源浓度为 1.8%，不同反应压力下金刚石薄膜表面形貌

#### 4. 热丝与衬底之间的距离对金刚石涂层均匀性影响研究

衬底与热丝之间的距离是影响涂层质量的一个重要参数,这是由于等离子体的浓度随远离钨丝的距离而衰减很严重。图 4-16 为相同沉积条件下,衬底与钨丝不同距离时沉积的金刚石薄膜电镜图。通过调整热丝与钨丝之间的距离进行金刚石涂层的电镜观察发现,钨丝与热丝之间的最佳距离为 4~6mm(如图 4-16(B)所示),金刚石生长的很均匀,晶粒粗壮清晰。当钨丝与钨丝之间的距离低于 4mm 与钨丝在同一高度时,由于热丝温度非常高,钨丝的温度也很高,尤其是当钨丝与热丝处于同一个高度时,钨丝明显处于发红状态

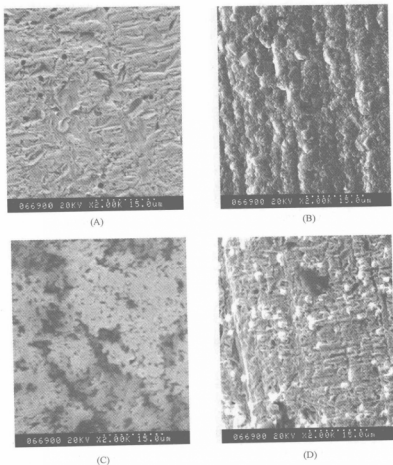


图 4-16 钨丝与热丝之间距离不同时的金刚石薄膜表面形貌

不适宜金刚石的形核和生长(如图 4-16(A)所示),而距离上排或下排热丝在 6~10mm,钨丝靠近热丝的表面也可以生成质量良好的金刚石颗粒,但远离钨丝的表面不能形成质量很高的金刚石薄膜(如图 4-16(C)所示),整个钨丝外圆表面的涂层不能均匀,当距离大于 10mm 时,由于距离等离子区域和热丝太远,钨丝表面的活性基团浓度太低,形核非常困难,偶尔有金刚石颗粒生成,达不到生长金刚石膜的要求,不能形成良好的金刚石薄膜(如图 4-16(D)所示)。而热丝与钨丝的距离为 4~6mm 时,上排钨丝和下排钨丝发出的热电子将钨丝附近的等离子完全电离,整个钨丝能完全处于金刚石生成的等

离子区域,钨丝的外表面能形成相对均匀厚度的金刚石薄膜。

图 4-17 表示在沉积条件相同下钨丝距离热丝 5mm 压力为 4.655kPa 和 5.32kPa 时的金刚石薄膜的拉曼光谱图。从图中可以看出 4.655kPa 时的拉曼光谱反映的正是微米金刚石薄膜的表征,1332 $\text{cm}^{-1}$  处的金刚石特征峰很尖锐,而在 1580 $\text{cm}^{-1}$  处的类金刚石峰则很低,说明涂层质量很好,薄膜中非金刚石相的成分很低,金刚石成分占绝对优势;而在 5.32kPa 时的拉曼光谱中在 1580 $\text{cm}^{-1}$  处有一个微弱峰和其他地方的几个微弱峰,表明了金刚石薄膜的颗粒比较细小,在颗粒与颗粒的边界之间有类金刚石和无定形碳以及石墨等成分,没有微米金刚石薄膜的成分纯正,但仍然是以金刚石结构为主。

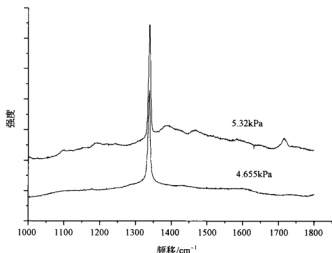


图 4-17 不同反应压力下沉积的金刚石薄膜的拉曼谱图

#### 4.5.3.2 高质量内孔低粗糙度金刚石薄膜的制备工艺及性能表征

##### 1. 钨丝衬底的预处理方法研究

高压水射流中的喷嘴、食品、药物或化妆品成分细化的制粉装置中,细长形喷管均会因磨损严重而使生产效率和质量受到影响。影响这些器件的磨损严重的原因,一方面是该类器件的硬度低、耐磨性能差,另一方面是这类器件内孔表面粗糙度高。表面粗糙度高受到硬质颗粒的磨蚀作用越明显,导致了凹坑的出现,增大了摩擦阻力,所以在金刚石管的制备过程中如何提高金刚石

管的内孔表面光洁度是一个必须要解决的关键问题。著者研究出一种新的预处理方法,该预处理方法可以不经研磨衬底就能得到高的形核密度和高的金刚石生长速度。

该预处理方法是:首先将钨丝进行抛光处理,使其表面非常光滑;然后钨丝衬底放入含有适量金刚石粉( $1\mu\text{m}$ )的正己烷溶液的容器中进行超声振动30min,立刻取出,利用丙酮清洗去除钨丝表面黏附的多余的金刚石粉。通过预处理的钨丝在沉积过程中可以达到大约  $7.5\mu\text{m/h}$  的生长速度。衬底经过该方法预处理后,表面残留了一部分金刚石微粉颗粒,以作为金刚石形核的核心,即所谓的播种过程,同时,金刚石微粉在超声作用下对钨丝表面进行一定程度的轰击,产生了微小的粗化效果,对金刚石的形核和生长具有很重要的作用;另一方面,正己烷的分子排布与金刚石的碳的排布非常相似,根据相似原理,碳原子非常容易替代正己烷中的氢原子,形成金刚石的形态。处理后的表面形貌如图4-18所示。

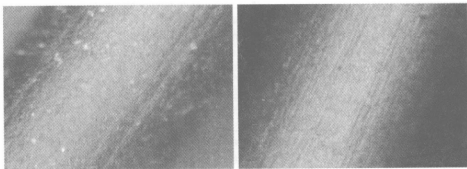


图4-18 钨丝衬底预处理后的表面形貌

## 2. 圆柱形钨丝衬底上高质量金刚石薄膜制备工艺研究

高质量金刚石薄膜是通过两步沉积方法得到的,首先是在钨丝表面沉积一层细颗粒低粗糙度的金刚石薄膜,然后在该薄膜上生长一层微米晶金刚石薄膜。一方面是能够在腐蚀去除钨丝衬底后使得金刚石管的内壁具有光滑的低粗糙度的特性,同时在其黏结转移过程中增大金刚石薄膜与黏结剂之间的吸附强度,即增大了金刚石薄膜与黏结剂之间的接触面积,提高两者之间的铆合力。

首先是先沉积超细晶粒金刚石涂层,其沉积工艺参数为:丙酮体积比为

2%, Ar 浓度为 66%, 反应压力 2~5kPa; 热灯丝为钨丝, 表面温度为 2200℃, 偏流 0.1~1A; 衬底表面温度为 850℃, 反应压力 2~5kPa; 热灯丝为钨丝, 表面温度为 2200℃。相对常规 CVD 金刚石薄膜沉积工艺而言, 由于降低了反应气体压力, 增加了碳源浓度和添加惰性气体, 因而可大大增加金刚石二次成核的速度, 由此沉积得到了细小晶粒的纳米金刚石涂层。经过 2h 后, 得到厚约 5 $\mu$ m 的细晶粒金刚石涂层。图 4-19 为细颗粒金刚石表面形貌图。从图中可以看出金刚石颗粒非常细小, 大小约 50~100nm, 涂层表面较光滑平整, 摩擦系数小。

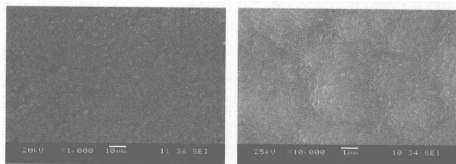
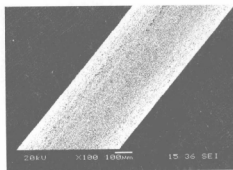
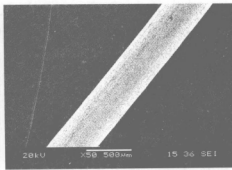


图 4-19 钨丝衬底表面细颗粒金刚石表面形貌

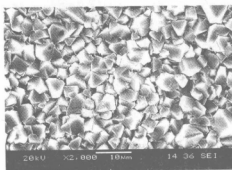
然后在超细颗粒金刚石涂层外表面进行微米晶金刚石涂层。此时钨棒料基体不必从电子增强热丝 CVD 反应室中取出, 只需改变工艺条件即提高反应气体压力, 降低碳源浓度和去除惰性气体氩气就行了。反应气体压力可提高到 2~8kPa, 碳源浓度降低到 1%, 去除氩气, 同时适当提高灯丝温度到 2200℃。通过改变以上工艺参数可以极大提高反应气氛中氢离子的浓度, 增强对金刚石生长过程中石墨和无定形碳的刻蚀, 从而促使金刚石晶粒由晶形较差、晶粒细小的〈100〉晶向纳米球状晶粒向晶粒粗壮、结晶性好的〈111〉晶向三角形(混杂有四方晶)粗晶粒转变。经过 4h 沉积后, 由此制备得到一层厚约 15 $\mu$ m 的微米晶金刚石涂层, 涂层表面非常粗糙, 摩擦系数大, 硬度高, 这样有利于提高金刚石涂层的质量, 并能更好地与环氧树脂黏结剂结合。图 4-20 为不同直径钨丝表面金刚石沉积后的电镜。图 4-20(A)~(F)为直径 0.3mm 的钨丝表面金刚石薄膜表面和截面形貌, 图 4-20(G)~(N)为直径 1mm 的钨丝表面金刚石薄膜表面和截面形貌。从图中可以看出, 无论是直径为 0.3mm 还是 1mm 的钨丝表面都均匀涂覆了一层厚度均匀的金金刚石薄膜, 金刚石颗



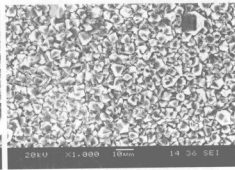
(A)



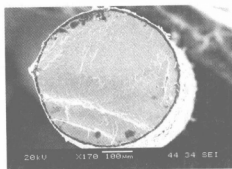
(B)



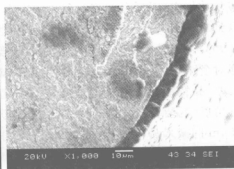
(C)



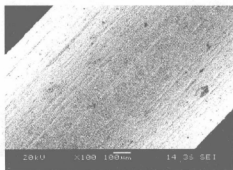
(D)



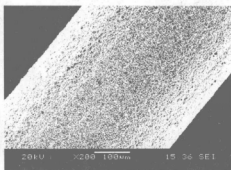
(E)



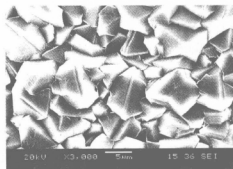
(F)



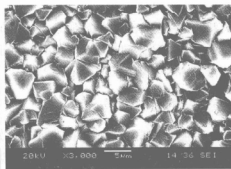
(G)



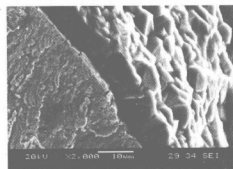
(H)



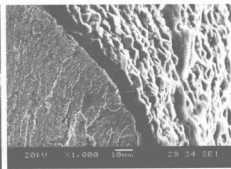
(I)



(J)



(K)



(L)



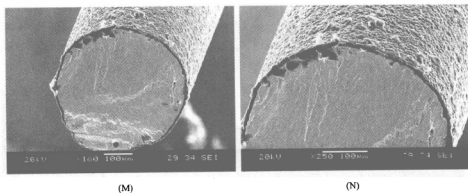


图 4-20 不同直径钨丝衬底表面的金刚石表面和截面形貌

粒粗大,平均颗粒尺寸达到  $5\sim 6\mu\text{m}$ ;而且从截面图可以看出,金刚石薄膜从里向外沿半径方向呈现出柱状结构,而且在钨丝表面的金刚石细小,使得金刚石薄膜内表面具有低的表面粗糙度。

#### 4.5.4 衬底去除方法

目前的自支撑金刚石薄膜的制备方法主要是针对平面的金刚石薄膜。其方法主要有两种:一种是在薄膜沉积生成后,从基底上移开;另一种是在薄膜沉积生成后,通过对基底的背部进行刻蚀,以制备自支撑薄膜,由于这种方法把对薄膜的影响降低到最小,所以其效果会更好。对于自支撑圆柱形金刚石管的制备未见报道,针对平面自支撑金刚石薄膜制备的衬底材料大多采用 Si 衬底。

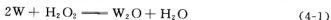
钨丝衬底的去除是制备自支撑金刚石管的一个关键因素,腐蚀液选择是否得当对金刚石管的质量具有非常重要的影响。腐蚀速度不能太快,否则会因为衬底去除太快,金刚石薄膜中的应力释放速度太快,导致金刚石管的破裂。

腐蚀溶液是通过对几种不同的酸溶液进行配比试验来选择的。溶液为:双氧水、盐酸(比重 1.19)与双氧水(浓度 30%)体积配比为 1:1 的混合溶液。同时对不同温度条件下的腐蚀速度进行了试验研究。

常温时双氧水腐蚀衬底的速度非常缓慢,直径为 1mm 的钨丝要经过 12h 左右才能腐蚀彻底,而温度为  $60^{\circ}\text{C}$  时腐蚀速度快了一半,但此时在腐蚀过程

中,金刚石薄膜有微量的剥落,金刚石管不完整。利用 60℃ 时双氧水、盐酸(比重 1.19)与双氧水(浓度 30%)体积配比为 1:1 的混合溶液,不但能快速腐蚀去除衬底,而且金刚石薄膜无剥落,并且发现金刚石管中无应力存在,能够得到高质量的金刚石管,这在下面的检测试验结果中可以得出。

所以,腐蚀液配制方案采用盐酸(比重 1.19)与双氧水(浓度 30%)体积配比为 1:1 时对 W 和 WC 时是有效的:



#### 4.5.5 金刚石管质量性能表征

自支撑金刚石管的性能如何,主要是通过观察钨丝经过腐蚀是否完全去除,是否仍然能够保持完整,同时检测金刚石管的成分是否含有 W 的碳化物存在,另一个方面就是检测金刚石管中是否有应力存在。

图 4-21 表示的是经过腐蚀溶液去除钨丝衬底后的金刚石管的外表面和截面形貌,生长时间为 16h,金刚石薄膜管的厚度约为 30μm。金刚石薄膜的截面金刚石颗粒沿钨丝径向呈柱状结构,晶粒排列紧密,并且靠近钨丝表面的金刚石颗粒比较细小,沿径向方向向外晶粒变大,晶面良好。涂层与钨丝之间的附着力很好,这可以从端面无金刚石涂层剥落可以看出,而且涂层与衬底之间没有裂缝,而且钨丝沿轴向方向的整个表面都覆盖上了一层颗粒大小均匀的金金刚石薄膜。

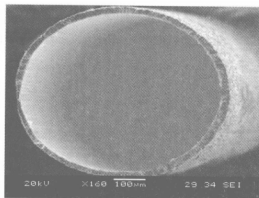


图 4-21 金刚石管的外表面和截面形貌

图 4-22 表示的是钨丝腐蚀去除前后的金刚石薄膜中部的拉曼光谱对照图。从图中可以看出,在钨丝未腐蚀掉之前,金刚石薄膜的拉曼光谱 A 中的尖锐峰在  $1338\text{cm}^{-1}$  处,说明金刚石薄膜具有压应力;而在  $1440\sim 1580\text{cm}^{-1}$  处未见有明显的无定形碳、石墨和类金刚石的特征,意味着在金刚石管结构中的 C—C  $\text{sp}^2$  键是不明显的。当钨丝经过双氧水溶液腐蚀去除后,从拉曼光谱 B 中可以看出,尖锐峰在  $1332\text{cm}^{-1}$  处,正好处于标准金刚石特征的位置,而且没有其他成分的特征峰出现。总之,通过该沉积方法得到的金刚石管的金刚石成分很纯正,只有微量的压应力,通过腐蚀去除该衬底时金刚石管的残余应力也随之释放掉,得到无残余应力的金刚石管。

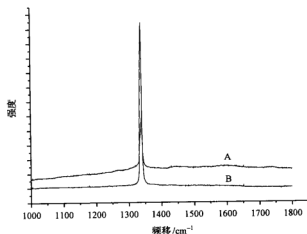


图 4-22 钨丝衬底去除前后的金刚石拉曼光谱的对比图

从图 4-23 中可以看出,在衬底未去除之前,金刚石表面的主要成分包括钨的碳化物和金刚石,如图 4-23(A)所示。钨的碳化物主要是碳化钨,该碳化钨是在金刚石沉积的起始阶段形成的,金刚石颗粒实际上是在碳化钨的表面上生成进而继续生长。在钨丝经过双氧水腐蚀去除后,碳化钨成分也被氧化成了黄色的氧化钨溶解在双氧水溶液中,只剩下金刚石管如图 4-23(B)所示。

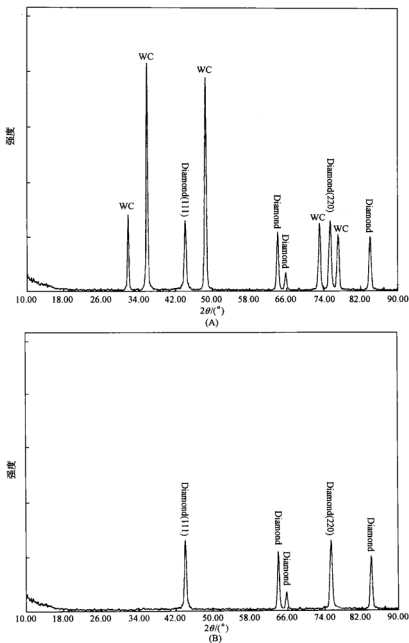


图 4-23 钨丝衬底去除前后的金刚石表面 XRD 的对比图

## 4.6 热丝 CVD 金刚石薄膜细长管的应用

在食品、药物或化妆品成分细化的制粉装置中,细长形喷管由氧化铝陶瓷制成,均会因磨损严重而使生产效率和质量受到影响。聚晶金刚石和厚膜金刚石已用于孔径在 2mm 以内的喷嘴的制备,聚晶金刚石细长管也有商品问世,磨损的问题得到解决,但产品的制造设备投资规模大,使得产品价格十分昂贵。

细长形金刚石管完全能够满足高硬度、高耐磨性的要求,非常适合细小内表面的应用场合。如果采用金刚石材料作为喷嘴的内表面,硬度和耐磨性比硬质合金和陶瓷材料高,在相同的喷射条件下,将大大提高喷嘴的使用寿命,具有很大的应用前景。同时,金刚石管在分子过滤器、波导管和皮下注射针头等产品的应用前景广阔。由于细长形金刚石管无法直接用热丝 CVD 沉积得到,所以本章中采用先在合适圆柱形衬底表面生长厚度适当的金刚石薄膜涂层,然后通过腐蚀的方法将衬底去除,得到所想要的细长金刚石薄膜管。将细长金刚石薄膜管通过黏接转移的方法嫁接到微小内孔表面起到耐磨耐腐蚀的应用效果,意义重大。

## 第五章 结论与展望

### 5.1 结 论

CVD 金刚石薄膜具有十分接近天然金刚石的硬度、高弹性模量、极高热导率、良好自润滑性和化学稳定性等优异性能,因而在切削刀具和耐磨器件的制备方面得到广泛的应用。尤其是对于难加工材料如高硅铝合金、金属基复合材料、工程陶瓷、纤维增强塑料等切削加工,金刚石薄膜涂层刀具的应用前景非常广阔。同时,金刚石薄膜作为理想的工具和耐磨材料,还应用于内表面要求耐磨和低粗糙度的场合,如拉丝模、紧压模、焊接套、拉拔套等。目前,制约我国 CVD 金刚石涂层工具产业化的主要因素是涂层的附着力低、表面光洁度差等。国外在这两个方面已经取得较大突破,并且正走向市场。为解决上述存在的问题,缩短我国与工业发达国家的距离,本书对金刚石薄膜的制备和相关应用的一些关键技术进行了深入系统的研究与探讨。

本著作采用热丝 CVD 法,深入研究了在硬质合金基体表面沉积高质量金刚石薄膜的制备方法。研究了不同类型刀具衬底的预处理方法和沉积工艺对金刚石薄膜质量和附着强度的影响,并通过切削加工试验进行验证;得到了适用于复杂形状衬底的预处理方法和高质量的纳米金刚石薄膜。本书提出的直拉穿孔热丝化学气相沉积新技术,可避免钼丝热变形对涂层质量和均匀性的不良影响,并扩大了可涂层孔径范围;提出分阶段变参数控制工艺模型,发明纳米金刚石复合涂层新技术,直接在硬质合金为衬底的大孔径拉丝模和喷嘴的内表面上获得低粗糙度金刚石复合涂层。阐述了以圆柱形钨丝衬底表面的金刚石薄膜沉积工艺以及腐蚀去除衬底和改性树脂黏结工艺,开展了金刚石薄膜转移机理和新技术研究,将性能优异的金剛石薄膜应用于细长管的制备,使金刚石薄膜的应用不受衬底材料的限制。本书进一步丰富了热丝化学气相沉积金刚石涂层理论和应用技术,大大拓宽了金刚石薄膜在许多内表面有耐磨要求的领域中的应用。

## 5.2 展 望

金刚石薄膜由于其自身的优异特性,势必在 21 世纪具有广阔的应用前景。然而,金刚石涂层工具由于自身形状的特点和加工条件的特殊性,各自的沉积工艺具有其特殊性,应该进一步研究,尤其是在复杂形状工具表面沉积高质量的纳米金刚石薄膜制备技术,应作为下一步研究的重点,进而开发出各种有产业化用途的、自主创新的产品。同时,由于时间和实验条件限制,目前还未能将制备得到的自支撑的金刚石管通过改性的环氧树脂转移到金属管内壁,进行其耐磨、耐蚀等试验。另外,对环氧树脂改性方面还应进一步研究其改性和黏结的机理。

## 参 考 文 献

- [1] 艾兴等. 高速切削技术的研究和应用. 全国生产工程第八届学术大会论文集, 北京: 机械工业出版社, 1999; 146—150
- [2] 刘沙. 硬质合金基体表面预处理及金刚石涂层的研究. 长沙: 中南大学博士学位论文, 2003
- [3] 王四根. 硬质合金工具化学气相沉积金刚石薄膜涂层研究. 北京: 北京科技大学博士学位论文, 1998
- [4] 黄元盛, 刘正义, 邱万奇. CVD 金刚石薄膜衬底表面预处理技术进展. 中国表面工程, 2001, (3): 18—20
- [5] Riccardo Polini, Michele Delogu, Giancarlo Marcheselli. Adherent diamond coatings on cemented tungsten carbide substrates with new Fe/Ni/Co binder phase. Thin Solid Films, 2006, 494(1—2): 133—140
- [6] Hanyu H, Murakami Y, Kamiya S, et al. New diamond coating with finely crystallized smooth surface for the tools to achieve fine surface finish of non-ferrous metals. Surface and Coatings Technology, 2003, (169—170): 258—261
- [7] Dieter M G. Nanocrystalline diamond films. Annu Rev. Mater. Sci., 1999, 29: 211—259
- [8] 村上良彦, 羽生博之等. 超微细金刚石薄膜涂层刀具及其在铝合金加工中的应用. 工具技术, 2001, 35(11): 39—41
- [9] Murakawa M, Takeuchi S, Yoshida K. Fabrication of a diamond-coated drawing die and performance test. The 2th International Conference on Application of Diamond Films and Related Materials, MY, Tokyo, Japan, 1993: 589—594
- [10] Bjorkman H, Andersson J, Hollman P, et al. Microstructure diamond dies for transfer moulding. Diamond & Related Materials, 2001, 10: 7—12
- [11] Vitor Baranauskas, Helder J, et al. Growth of self-supported diamond tubes in the hot-filament chemical vapor deposition system. Diamond and Related Materials, 2003, 12: 346—349
- [12] Vitor Baranauskas, Helder J, et al. Development of tubes of micro-crystalline diamond and diamond-like carbon. Thin Solid Films, 2001, 398—399: 250—254
- [13] Vitor Baranauskas, Helder J, et al. Fabrication of tubes of diamond with micrometric diameters and their characterization. Thin Solid Films, 2002, 420—421: 151—154
- [14] Vitor Baranauskas, Alfredo C, et al. Nucleation enhancement of diamond using natural lamellar hematite in the chemical vapor deposition process. Thin Solid Films, 2000, 377—378: 309—314
- [15] Deryagin B V, Fedosayev D V. The growth of diamond and graphite from the gas phase. Surface and Coatings Technology, 1989, 38(1—2): 131—248
- [16] Deryagin B V, Fedoseev D V. Diamond synthesis at ultra-low pressures. Progress in Surface Science, 1994, 45(1—4): 66—70



- [17] Muranaka Y, Yamashita H, Miyadera H. Worldwide status of low-temperature growth of diamond. *Diamond Films and Technology*, 1995, 5(1): 1-15
- [18] Bachmann P K, Hagemann H J, Lade H, et al. Thermal properties of C/H-, C/H/O-, C/H/N- and C/H/X-grown polycrystalline CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 1995, 4(5-6): 820-826
- [19] Frenklach M. Molecular Processes during vapor phase deposition of diamond. *Carbon*, 1990, 28(6): 759-760
- [20] 王季陶. 非平衡定态相图——人造金刚石的低压气相生长热力学. 北京: 科学出版社, 2000
- [21] 王季陶, 张卫, 刘志杰. 金刚石气相生长的热力学耦合模型. 北京: 科学出版社, 1998
- [22] 蒋翔六. 金刚石薄膜研究进展. 北京: 化学工业出版社, 1991
- [23] 戴达煌, 周克崧等. 金刚石薄膜沉积制备工艺与应用. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- [24] Vlassak J, Nix W. A new bulge test technique for the Determination of Young's Modulus and Poisson's Ratio of thin films. *J Mater Res*, 1992, 7: 3242-3249
- [25] Small M K, Nix W D. Analysis of the accuracy of the bulge test in determining the mechanical properties of thin films. *J Mater Res*, 1992, 7: 1553-1563
- [26] Neugebauer C A, Newkirk J B, Vermilyea D A. Structure and properties of thin films. New York, John Wiley and Sons, 1959: 183
- [27] 张志明. 金刚石涂层技术成果简介. 国家八六三计划新材料领域成果专刊, 2001, 15(2): 25
- [28] 张志明, 沈荷生, 孙方宏等. CVD 金刚石涂层拉丝模的研制与应用. *工具技术*, 2000, (34): 13-16
- [29] 张志明, 沈荷生, 孙方宏等. 纳米金刚石复合涂层紧压模的制备及应用. *电线电缆*, 2003, (4): 9-12
- [30] Zhang Z M, Shen H S, Sun F H, et al. Fabrication and application of chemical vapor deposition diamond-coated drawing dies. *Diamond and Related Materials*, 2001, 1(1): 33-38
- [31] Sun F H, Wang X G, Zhang Z M, et al. Chemical vapour deposition diamond coated drawing dies. *Key Engineering Materials*, 2004, 259-260: 68-73
- [32] Sun F H. A new technology on enhancing heat transfer of grinding contact zone through jet impingement during creep feed grinding. *Machining Science and Technology*, 2002, 6(1): 43-52
- [33] Ma Y P, Sun F H, Chen M. Fabrication and characterization of ultra fine-grained diamond coatings on the interior hole surface. *International Journal of Computer Applications in Technology*, 2007, 29(2-4): 220-224
- [34] 郭松寿, 张志明, 沈荷生等. 纳米金刚石复合涂层焊接套及拉拔套的特性与应用. *光纤与电缆及其应用技术*, 2007, (1): 9-12
- [35] 杨晓静, 孙方宏, 张志明等. 基于有限元模拟金刚石涂层拉拔模具的优化分析. *金刚石与磨料磨具工程*, 2008, (4): 5-11
- [36] 曹阳珍, 孙方宏. CVD 金刚石薄膜涂层轴承支撑器的制备和应用. *机械科学与技术*, 2007, (4): 524-527

- [37] Chen M, Ma Y P, Xiang D H, et al. Study on comparative experiments of performance of conventional and nanocrystalline diamond film. Key Engineering Materials, Advances in Machining & Manufacturing Technology VIII, 2006, 315-316; 847-851
- [38] Sun F H, Zhang Z M, Shen H S, et al. Growth of nanocrystalline diamond films on Co-cemented tungsten carbide substrates by hot filament CVD. Materials Science Forum, 2004, 471-472; 52-58
- [39] Sun F H, Zhang Z M, Ma Y P, et al. Synthesis of nanocrystalline diamond films on smooth WC-Co cemented carbide substrates. Proceedings of the ICSFT, Advances in Abrasive Machining and Surface Technologies, 2006; 681-688
- [40] Wang T, Xin H W, Zhang Z M, et al. The fabrication of nanocrystalline diamond films using hot filament CVD. Diamond and Related Materials, 2004, 13; 6-13
- [41] Ma Y P, Sun F H, Xue H G, et al. Deposition and characterization of nanocrystalline diamond films on Co-cemented tungsten carbide inserts. Diamond & Related Materials, 2007, 16 (3); 481-485
- [42] Sun F H, Ma Y P, Shen B, et al. Fabrication and application of nano-microcrystalline composite diamond films on the interior hole surfaces of Co cemented tungsten carbide substrates. Diamond and Related Materials, 2009, 18; 276-282
- [43] Sun F H, Zhang Z M, Shen H S, et al. Fabrication and application of smooth composite diamond films. Surface Engineering, 2003, 19(6); 461-465
- [44] Jian X G, Chen M, Sun F H. Tribological studies on nanocrystalline diamond composite coatings. Journal of Shandong University, 2004, 34(9); 8-9
- [45] Wang X G, Sun F H, Zhang Z M, et al. Development of nanocrystalline diamond films and their performance. Key Engineering Materials, 2004, 259-260; 87-90
- [46] 孙方宏, 张志明, 沈荷生等. 纳米金刚石薄膜的制备和应用. 机械工程学报, 2007, 43(3); 118-122
- [47] Sun F H, Zhang Z M, Shen H S, et al. Deposition and characterization of ultra-smooth nanocrystalline diamond films using a graphite-grid assisted hot filament CVD method. Materials Science Forum, 2006, 532-533; 249-253
- [48] Jian X G, Shi L D, Chen M, et al. Tribological studies on ultra-fine diamond composite coatings deposited on tungsten carbide. Diamond & Related Materials 2006, (15); 313-316
- [49] 王学根, 孙方宏, 张志明等. 纳米金刚石薄膜研究进展. 金刚石与磨料磨具工程, 2003, (05); 1-7
- [50] 张志明, 莘海维, 戴永兵等. 热丝 CVD 法生长纳米金刚石薄膜的研究. 微细加工技术, 2003, (01); 27-33
- [51] Jian X G, Chen M, Sun F H, et al. Precise quantitative evaluation of the adhesive strength of diamond thin films by bulge/blister test. Key Engineering Materials, 2004, 259-260; 91-96

- [52] Jian X G, Shi L D, Chen M, et al. Quantitative adhesion measures of diamond films using a blister test. *ISAAT2006, Key Engineering Materials*, 2007, 329: 551-556
- [53] Xiang D H, Chen M, Ma Y P, et al. Measurement of elastic modulus and residual stress of diamond thin films. *Key Engineering Materials*, 2007, 329: 545-550
- [54] Xiang D H, Chen M, Sun F H. Finite element modeling and blister test to investigate the adhesive strength of diamond thin film. *Advances in grinding and abrasive technology XIV. Key Engineering Materials*, 2008, (359-360): 85-89
- [55] Xiang D H, Chen M, Ma Y P, et al. Mechanical properties of diamond thin films quantitative measured by means of blister test. *Surface Engineering*, 2008, 24(3): 183-187
- [56] Xiang D H, Chen M, Ma Y P, et al. Adhesive strength of CVD diamond thin film quantitative measured by means of bulge and blister test. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, 15(4): 474-479
- [57] 简小刚, 陈明, 孙方宏等. 基于内涨鼓泡实验的金刚石薄膜附着强度精确定量评价. *稀有金属材料与工程*, 2004, 33(12): 1299-1303
- [58] 简小刚, 孙方宏, 赵国伟等. 金刚石薄膜膜基界面结合强度测量技术的研究进展. *金刚石与磨料磨具工程*, 2002, 3(129): 3-7
- [59] 简小刚, 孙方宏, 陈明等. 金刚石薄膜自支撑窗口试样的制备与实验研究. *上海交通大学学报*, 2004, 38(6): 897-900
- [60] 晋占峰, 孙方宏, 陈明. CVD 金刚石薄膜窗口试样制备及力学性能测量. *金刚石与磨料磨具工程*, 2002 (06): 3-5
- [61] 胡斌, 孙方宏, 简小刚等. 鼓泡法在金刚石薄膜与硅基界面结合强度定量测量中的应用分析与试验研究. *航空精密制造技术*, 2003, 39(4): 21-24
- [62] Sun F H, Wang Y. Fabrication and application of diamond-coated bearing support implements. *Key Engineering Materials*, 2006, 315-316: 210-214
- [63] Shen B, Sun F H. Influence of surface morphology of diamond films on their frictional behaviors in dry and water environments. *Advanced Materials Research*, 2008, 53-54: 331-336
- [64] Shen B, Zuo W, Sun F H, et al. Study on tribological performance on fine-grained diamond films. *Key Engineering Materials*, 2008, 359-360: 23-27
- [65] 沈彬, 孙方宏, 张志明. CVD 金刚石薄膜在水润滑条件下的摩擦磨损性能研究. *摩擦学学报*, 2008, 28(1): 112-117
- [66] Chen M, Sun F H, et al. CVD diamond coating technologies and application in cutting abrasive materials. *Key Engineering Materials*, 2001, 10: 193-198
- [67] Sun F H, Zhang Z M, Shen H S, et al. Effect of microwave plasma-etching decarburization on adhesive strength and cutting performance of CVD diamond-coated tools. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2001, 7(3): 222-226
- [68] Chen M, Jian X G, Sun F H. Development of diamond coated drills and their cutting performance. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 129 (1-3): 81-85

- [69] Chen M, Sun F H, Jian X G. Studies on adhesion and roughness of diamond coated drills and influence on cutting performance. *Engineering Plasticity From Macroscale To Nanoscale, Key Engineering Materials*, 2003, 233—236, 503—508
- [70] Chen M, Sun F H, Jian X G, et al. Development of diamond-coated drills for high speed machining SiC particles reinforced aluminum-matrix composite. *Key Engineering Materials*, 2004, 259—260, 853—857
- [71] Chen M, Sun F H. Performances of EACVD diamond-coated drills. *International Journal of Japan Society of Mechanical Engineers (JSME)*, 2004, 4, 601—606
- [72] Shen B, Sun F H. Deposition and friction properties of ultra-smooth composite diamond films on Co-cemented tungsten carbide substrates. *Diamond and Related Materials*, 2009, (18), 238—243
- [73] Li R B, Hu X J, Shen H S, et al. Co-doping of sulfur and boron in CVD-diamond. *Materials Letters*, 2004, 58(12—13), 1835—1838
- [74] Sun F H, Zhang Z M, Chen M, et al. Fabrication and application of high quality diamond-coated tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 129(1—3), 435—440
- [75] Sun F H, Chen M, Zhang Z M. Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond-coated thin film tools. *Advances in Abrasive Processes, Key Engineering Materials*, 2001, 202—203, 159—164
- [76] Sun F H, Zhang Z M, Shen H S. Improvement of adhesive strength and surface roughness of diamond films on Co-cemented tungsten carbide tools. *Diamond and Related Materials*, 2003, 711—718
- [77] Zhang Z M, He X C, Shen H S, et al. Pre-treatment for diamond coatings on free-shape WC-Co tools. *Diamond and Related Materials*, 2000, (9), 1749—1752
- [78] Ma Y P, Chen M, Xiang D H, et al. The fabrication of DLC coated micro cemented carbide tools and their cutting performance. *Transactions of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2007, 24(2), 89—93
- [79] Ma Y P, Chen M, Sun F H. Study on the optimization of deposition processing technology of diamond coated tools. *Advanced Material Research*, 2009, 69—70, 16—19
- [80] Ma Y P, Chen M, Xiang D H, et al. The optimization of deposition processing technology of diamond coated cemented carbide tools and their cutting performance. *Advances in Manufacturing Engineering, The 12th International Manufacturing Conference*, 2006, 155—158
- [81] Xue H G, Sun F H, et al. Deposition of smooth Fine-grained diamond films with high adhesive strength on tungsten carbide inserts and their cutting performance in turning GFRP. *Key Engineering Materials*, 2007, 329, 755—760
- [82] Chen M, Jian X G, Sun F H. Development of diamond coated drills and their cutting performance. *厦门大学学报*, 2002, 41, 59
- [83] Sun F H, Zhang Z M, Chen M. Fabrication and application of high quality diamond-coated tools. *厦门大学学报*, 2002, 41, 32—33

- [84] Zuo W, Shen B, Sun F H, et al. Simulation of substrate temperature distribution in diamond films growth on cemented carbide inserts by hot filament CVD. *Applied Mechanics and Materials*, 2008, 10-12, 864-868
- [85] Chen M, Lin W M. Study on the distance between the substrate and hot filament in the development of diamond coated cutting tools. *Advances in Machining & Manufacturing Technology IX, Key Engineering Materials*, 2008, 375-376, 710-713
- [86] 薛宏国. 高性能复杂形状金刚石薄膜涂层刀具的制备与切削试验研究. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2007
- [87] 陈明, 张志明等. 复杂形状金刚石薄膜刀具制备及试验研究. *工具技术*, 1998, 32(12): 3-5
- [88] 陈明, 孙方宏, 张志明等. 硬质合金刀具基体沉积低表面粗糙度金刚石薄膜的工艺研究. *工具技术*, 2000, 34(3): 9-13
- [89] 孙方宏, 陈明, 张志明等. 高性能 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的制备和试验研究. *机械工程学报*, 2003, 39(7): 100-106
- [90] 陈明, 林伟民, 大森整. 金刚石涂层刀具开发中衬底与热丝距离的研究. *机械工程师*, 2008, (3): 23
- [91] 简小刚, 陈明, 孙方宏等. 超细颗粒金刚石涂层钻头的制备与实验. *上海交通大学学报*, 2004, 38, (7): 1052-1055
- [92] 孙方宏, 陈明, 张志明. 碳源浓度对金刚石薄膜涂层刀具性能的影响. *金刚石与磨料磨具工程*, 2000, 5, (119): 3-6
- [93] 张志明, 茅海维, 戴永兵等. 纳米金刚石复合涂层紧压模的制备及应用. *电线电缆*, 2003, (1): 27-33
- [94] 孙方宏. 新型难加工材料高效高精度磨削技术及金刚石工具的制备与应用. 上海交通大学博士后研究报告, 2001
- [95] 张志明, 沈荷生, 何贤根等. 新型 CVD 金刚石涂层刀具的应用效果. *上海汽车(工艺)*, 1997, (10): 36-40
- [96] 王勇, 马玉平, 孙方宏等. 光滑硬质合金衬底渗硼预处理对 CVD 金刚石薄膜性能的影响. *中国机械工程*, 2006, 17(5): 545-548
- [97] 薛宏国, 孙方宏, 马玉平等. 高性能超细晶粒金刚石涂层刀具制备及试验研究. *人工晶体学报*, 2006, 35(6): 91-96
- [98] 沈彬, 孙方宏, 薛宏国等. 高性能复杂形状金刚石薄膜涂层刀具的制备与切削性能研究. *中国机械工程*, 2008, 19(19): 2287-2291
- [99] 姚成志, 孙方宏, 张志明等. 掺硼金刚石薄膜涂层刀具的制备及试验研究. *上海交通大学学报*, 2008, 42(05): 739-743
- [100] 孙方宏, 陈明, 张志明等. 高性能 CVD 金刚石薄膜涂层刀具的制备和应用. 2000 年中国博士后学术会议论文集, 2001-02-01: 400-407
- [101] 张志明, 何贤根, 沈荷生等. CVD 金刚石涂层刀具附着力的研究. *上海交通大学学报*, 1998, (3): 103-106

- [102] 张志明,孙方宏,沈荷生等.改善金刚石薄膜涂层刀具性能的CVD后处理新工艺.2000年材料科学与工程新进展(上)—2000年中国材料研讨会论文集,2000
- [103] Zhang D C, Shen B, Sun F H. Study on tribological behavior and cutting performance of CVD diamond and DLC films on Co-cemented tungsten carbide substrates. *Applied Surface Science*, 2010, (256): 2479—2489
- [104] Chen M, Jian X G, Sun F H, et al. Studies on the performance of diamond thin films with different tungsten carbide substrates. *Materials Science Forum*, 2004, 471—472: 1—5
- [105] Wang Y, Ma Y P, Sun F H, et al. Deposition of diamond films on smooth surfaces of cemented carbide inserts with cobalt boride interlayer. *Key Engineering Materials. Advances in Machining & Manufacturing Technology VIII*, 2006, 315—316: 205—209
- [106] Jian X G, Chen M, Sun F H, et al. Study on the effects of substrate of grain size on diamond thin films deposited on tungsten carbide substrates. *Key Engineering Materials*, 2004, 274—276: 1137—1142
- [107] 夏琦,张志明,沈荷生等.微波等离子体刻蚀脱碳预处理对金刚石涂层刀具附着力和切削性能的影响. *机械工程材料*, 2000, (04): 11—14
- [108] 刘学深,孙方宏,陈明等.微波等离子体刻蚀对WC-Co硬质合金基体金刚石薄膜附着力的影响. *金刚石与磨料磨具工程*, 2001, (5): 5—8
- [109] Yao C Z, Sun F H, Zhang Z M, et al. Effect of boron concentration on adhesion and cutting performance of diamond-coated cemented carbide tools. *Key Engineering materials*, 2008, 375—376: 138—142
- [110] 马玉平,陈明,孙方宏.CVD金刚石涂层硬质合金衬底预处理新方法研究. *金刚石与磨料磨具工程*, 2009, (1): 1—4
- [111] 马玉平,王勇,孙方宏等.圆柱形衬底上高质量金刚石薄膜制备工艺研究. *金刚石与磨料磨具工程*, 2005, (3): 26—29
- [112] Ma Y P, Chen M, Xiang D H, et al. Fabrication of diamond thin films with high quality on micro-cylindrical substrates. *International Journal of Nanomanufacturing*, 2006, 1: 74—82
- [113] Ma Y P, Chen M, Xiang D H, et al. Fabrication of diamond tubes in the bias-enhanced hot-filament CVD system. *Advanced design and manufacturing for sustainable development. Proceedings of the 7th International Conference on Frontiers of Design and Manufacturing*, Guangzhou, China, 2006, 3: 421—424
- [114] Chen M, Ma Y P, Xiang D H, et al. Fabrication of diamond tubes in the bias-enhanced hot-filament CVD system. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2007, (4): 24—26
- [115] 夏琦. CVD金刚石涂层刀具制备与性能研究. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2000
- [116] 刘学深. 复杂形状WC-Co基体金刚石薄膜制备及应用技术. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2002
- [117] 王学根. 高性能纳米金刚石薄膜的制备与应用. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2004
- [118] 简小刚. 高性能金刚石涂层工具的制备及性能检测. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2005

- [119] 王勇. 超光滑金刚石薄膜的制备与应用. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2006
- [120] 马玉平. 金刚石涂层工具制备及其应用. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2007
- [121] 向道辉. 基于内胀鼓泡法定量评价金刚石薄膜综合力学性能理论模型及其实现. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2007
- [122] 曹阳珍. 高性能 CVD 金刚石薄膜涂层轴承支撑器的制备和应用. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2007
- [123] 左伟, 沈彬, 孙方宏等. 热丝化学气相法合成金刚石的温度场仿真及试验. 上海交通大学学报, 2008, 42(7): 1073—1076
- [124] 沈彬. 超光滑金刚石复合薄膜的制备、摩擦学性能及应用研究. 上海: 上海交通大学博士学位论文, 2009
- [125] 左伟. 热丝化学气相法合成金刚石的温度场仿真及试验研究. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2008
- [126] 姚成志. 硼掺杂金刚石薄膜涂层工具的制备和试验研究. 上海: 上海交通大学硕士学位论文, 2008